



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Departamento de Química Agrícola y Edafología.
Universidad de Córdoba

**“USO DE VIRUTAS DE ROBLE COMO SISTEMA
ALTERNATIVO AL ENVEJECIMIENTO EN
BARRICAS DE VINOS SHERRY TIPO
OLOROSO”**

MARGARITA CHAVES MUÑOZ

TITULO: *USO DE VIRUTAS DE ROBLE COMO SISTEMA ALTERNATIVO AL
ENVEJECIMIENTO EN BARRICA DE VINOS SHERRY TIPO
OLOROSO*

AUTOR: *MARGARITA CHAVES MUÑOZ*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS:

“USO DE VIRUTAS DE ROBLE COMO SISTEMA ALTERNATIVO AL ENVEJECIMIENTO EN BARRICA DE VINOS SHERRY TIPO OLOROSO”

DOCTORANDA:

MARGARITA CHAVES MUÑOZ

INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS

Dña. Lourdes Moyano Cañete, D. Luis Zea Calero y D. Manuel Medina Carnicer informan que la citada memoria de Tesis Doctoral se ha realizado utilizando la metodología adecuada y haciendo uso de las técnicas idóneas para culminar los objetivos propuestos. Asimismo, la licenciada Margarita Chaves Muñoz ha mostrado en todo momento alta dedicación e interés por el tema de trabajo, superando con creces los niveles de calidad científica exigibles para la obtención del Grado de Doctor. Hasta el momento, su realización ha derivado en la publicación de un artículo en una revista internacional indexada en el J.C.R. y un libro especializado editado por EAE. Asimismo, es autora/co-autora de 6 comunicaciones presentadas en congresos internacionales y de 9 en nacionales.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 22 de Junio del 2012

Firma del/de los director/es

Fdo.: Dña. Lourdes Moyano

Fdo.: D. Luis Zea

Fdo.: Manuel Medina

El uso de las **virutas de roble** (*oak chips*) es en muchos países productores un modo alternativo muy generalizado de elaboración del vino. Con este método, se adiciona la madera al vino, y con ella, sus aromas y cualidades organolépticas intrínsecas del roble, sin que necesariamente deba reposar en una bodega; muy al contrario de la forma de elaboración clásica que conocemos en España. Así, por ejemplo los vinos más significativos de las D.O. Jerez-Xérès-Sherry y Montilla-Moriles, finos, amontillados, olorosos, dulces Pedro Ximénez, etc, son sometidos a largos periodos de envejecimiento en bodega. Esto conlleva unos elevados costes ya que las inversiones que se han de realizar en bodegas, mano de obra para realizar los trasvases, mantenimiento, inmovilizado del capital etc., son muy altas.

Hasta hace sólo unos pocos años, en la Unión Europea, sólo existía normativa por la que quedaba regulada la elaboración de los vinos en la forma tradicional. Sin embargo, en prácticamente todo el resto de zonas vitivinícolas del mundo, la elaboración utilizando *oak chips*, ya estaba perfectamente regulada. Con fecha 11 de octubre de 2006 se publicó en el Diario Oficial de la U.E. la normativa de aplicación que regula la utilización de trozos de madera de roble en la elaboración de vinos. Recientes estudios encuentran que para una misma concentración de virutas el grado de tostado, la superficie y el tiempo de contacto son los factores que más influyen en las características organolépticas del vino obtenido.

El Grupo de Investigación Viticultura y Enología de la Universidad de Córdoba ha realizado una serie de ensayos previos al objeto de determinar el tipo de virutas y las condiciones óptimas de utilización de las mismas en vinos tipo sherry.

El análisis de aromas mediante CG-EM indica que algunos de los compuestos aromáticos más importantes que se extraen de la madera de roble americano tostada son: furfural, 5-metilfurfural, eugenol, isoeugenol, 4-etilguayacol, Z y E-lactona del roble.

El siguiente trabajo a realizar tiene como objeto optimizar las condiciones del envejecimiento con virutas de un vino oloroso de sexta escala con el fin de obtener uno de crianza en menos tiempo y similares características organolépticas que los criados tradicionalmente.

The use of oak chips is, in many producing countries, a widespread alternative way of making wine. Through this method, wood is added to wine, and with it, its intrinsic flavor and organoleptic qualities of the oak, not necessarily standing in a barrel.

This is exactly the opposite to the classical form of development that we know in Spain. Thus, for example the most significant wines of DO Xérès-Sherry Jerez and Montilla-Moriles, fine, amontillado, oloroso, Pedro Ximénez sweet, etc., are subjected to long periods of aging inside of oak barrels. This involves high costs and investments to be made in barrels. (Labor to make the transfers, maintenance, locked up capital...)

Until just a few years ago in the European Union, there were only rules to control the production of wines in the traditional way. However, in almost all other wine regions in the world, the processing based on oak chips was perfectly regulated. On October 11, 2006 the EU Official Journal published the norm implementing the legislation to regulate the use of pieces of oak wood in winemaking.

The Research Group Viticulture and Enology of the University of Cordoba has made a number of preliminary tests in order to determine the type of chips and the optimum use of them on sherry wines.

The next work to be done is to enhance the conditions of aging a wine with fragrant shavings of sixth leg in order to get one of aging in less time and organoleptic characteristics similar to those aged traditionally. The experiments were carried out combining different forms (flakes or cubes) and concentrations (4 g/L or 8 g/L) of medium toast chips at 25 ° C.

Aroma analysis by GC-MS indicates that some of the most important aromatic compounds extracted from the roasted American oak are: furfural, 5-methyl furfural, eugenol, isoeugenol, 4-ethyl guaiacol, Z and E oak lactones, 4-butyrolactone, etc...

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I. MADERAS DE USO ENOLÓGICO	3
II. FACTORES QUE INFLUYEN EN EL ENVEJECIMIENTO ACCELERADO DEL VINO CON VIRUTAS DE MADERA	17
II.1. INFLUENCIA DE LA ESPECIE BOTÁNICA Y EL ORIGEN DEL ROBLE	17
II.2. SECADO Y TOSTADO DE LA MADERA	19
II.3. TAMAÑO Y FORMA DE LAS VIRUTAS DE MADERA	21
II.4. DOSIS DE VIRUTAS Y TIEMPO DE CONTACTO	22
III. NORMATIVA RELATIVA A LA UTILIZACIÓN DE TROZOS DE MADERA DE ROBLE EN LA ELABORACIÓN DE VINOS	24
IV. LA ZONA VITIVINÍCOLA CON DENOMINACIÓN DE ORIGEN MONTILLA-MORILES	27
V. VINO OLOROSO	30
V.1. PROCESO DE VINIFICACIÓN	30
V.2. PRINCIPALES TRANSFORMACIONES DURANTE LA CRIANZA OXIDATIVA	33
V.3. AROMAS DE LA CRIANZA OXIDATIVA	41
V.3.1. COMPUESTOS CARBONÍlicos Y DERIVADOS	42
V.3.2. DERIVADOS FURÁNICOS	44
V.3.3. ALDEHÍDOS FENÓLICOS	46
V.3.4. FENOLES VOLÁTILES	47
V.3.5. LACTONAS	50
V.3.6. TERPENOS	52
V.3.7. ALCOHOLES SUPERIORES	53
V.3.8. ÉSTERES	54
V.3.9. ÁCIDOS GRASOS	56
V.3.10. COMPUESTOS AZUFRADOS	57

MATERIAL Y MÉTODOS	59
I. MATERIAL EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE LAS EXPERIENCIAS	61
I.1. MATERIAL EXPERIMENTAL	61
I.2. DISEÑO DE LAS EXPERIENCIAS	62
II. MÉTODOS ANALÍTICOS	65
II.1. DETERMINACIONES ENOLÓGICAS GENERALES	65
II.1.1. pH	65
II.1.2. ACIDEZ TITULABLE	65
II.1.3. ACIDEZ VOLATIL	65
II.1.4. ETANOL	65
II.1.5. AZÚCARES REDUCTORES	66
II.2. MEDIDAS DEL COLOR	67
II.3. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL AROMA	67
II.3.1. EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO EN CONTINUO	68
II.3.2. CONCENTRACIÓN DEL EXTRACTO	69
II.3.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL AROMA	69
II.3.4. CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL AROMA	71
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS EXPERIENCIAS CON VINOS SINTÉTICOS	73
I. EVOLUCIÓN DEL COLOR DURANTE LA MACERACIÓN DE VIRUTAS DE ROBLE EN VINO SINTÉTICO	75
II. EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN COMPUESTOS AROMÁTICOS DURANTE LA MACERACIÓN DE VIRUTAS DE ROBLE EN VINO SINTÉTICO	93
II.1. DERIVADOS FURÁNICOS	94
II.2. FENOLES VOLÁTILES	104

II.3. LACTONAS DEL ROBLE	118
II.4. ALDEHIDOS FENÓLICOS	124
CONCLUSIONES DE LAS EXPERIENCIAS CON VINO SINTÉTICO	131
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS EXPERIENCIAS CON VINO OLOROSO	135
I. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS GENERALES DURANTE EL ENVEJECIMIENTO ACELERADO DEL VINO OLOROSO CON VIRUTAS DE ROBLE	137
II. EVOLUCIÓN DEL COLOR DEL VINO OLOROSO DURANTE EL ENVEJECIMIENTO ACELERADO CON VIRUTAS DE ROBLE	141
III. EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN AROMÁTICA DEL VINO OLOROSO DURANTE EL ENVEJECIMIENTO ACELERADO CON VIRUTAS DE ROBLE	157
III.1. SERIE FRUTAL	159
III.2. SERIE GRASA	173
III.3. SERIE ESPECIADA	176
III.4. SERIE BALSÁMICA	181
III.5. SERIE QUÍMICA	182
III.6. SERIE EMPIREUMÁTICA	185
III.7. SERIE FLORAL	187
III.8. SERIE VEGETAL	191
CONCLUSIONES DE LAS EXPERIENCIAS CON VINO OLOROSO	197
BIBLIOGRAFÍA	201
ANEXOS	233

INTRODUCCIÓN



I MADERAS DE USO ENOLÓGICO

El envejecimiento del vino en barricas o toneles es una práctica tradicional en zonas elaboradoras de vinos de calidad, que en la actualidad se ha extendido a la mayor parte de las zonas vitivinícolas mundiales. Durante esta etapa, el vino experimenta importantes transformaciones: debidas al aporte de sustancias propias de la madera, en su mayor parte de roble, principalmente compuestos aromáticos y taninos; y a los fenómenos oxidativos que tienen lugar. De esta forma el vino adquiere aromas más complejos y estabiliza su color (Moreno, 2005; Beteau y Roig, 2006; Del Álamo, 2006; Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006; Guchu *et al.*, 2006; Ancín-Azpilicueta *et al.*, 2007; López *et al.*, 2008). Sin embargo, el envejecimiento tradicional en barricas es lento y costoso, por lo que en los últimos años las investigaciones han estado enfocadas a buscar técnicas alternativas para acelerar y reducir su coste de producción (Guchu *et al.*, 2006; Bozalongo *et al.*, 2007). En este sentido, la adición de fragmentos de madera (polvo, “oak chips” o virutas, listones, etc.) parece ser potencialmente una buena técnica complementaria o alternativa a la crianza en barrica, ya que permite un dominio técnico y preciso del enmaderado de los vinos.

La producción de fragmentos de roble responde en la actualidad a unas exigencias técnicas estrictas. Así, contrariamente a hace unos años en que las virutas eran sólo subproductos de la fabricación de barricas, hoy en día son elaboradas expresamente desde una selección exhaustiva de la materia prima, pasando por un curado natural controlado de la madera y con técnicas precisas de corte, triturado y tostado. Además, para ser comercializadas deben de pasar unos estrictos controles de seguridad técnica y alimentaria, con un control riguroso de los niveles de compuestos organoclorados y benzopirenos.



El origen de la madera está estrechamente relacionado con la especie cultivada en cada zona y, por tanto, con sus propiedades físicas y con su composición química (Martínez *et al.*, 2006). En principio, y dado que el roble ha sido utilizado desde hace siglos para la elaboración de las barricas donde se almacena el vino durante su crianza, parece lógico utilizar las mismas especies de roble para la obtención de virutas.

El roble pertenece al género *Quercus*, que está formado por más de 300 especies. Sin embargo, sólo una minoría tienen utilización en enología: los robles blancos de América del Norte representados principalmente por la especie *Quercus alba*, y los robles de Europa representados por *Quercus petraea* o *sessilis* y *Quercus robur* o *pedunculata* (Keller, 1987; Vivas, 1998). De forma general se utilizan los términos roble americano y roble francés, respectivamente, ya que la primera de las especies procede fundamentalmente de la zona este del río Mississippi y las otras dos de la región del centro y suroeste de Francia (Pérez, 2004; Fernández de Simón y Cadahía, 2007). Por su fuerte hibridación, es difícil distinguir entre *Q. robur* y *Q. petraea*, por lo que en la práctica se distingue la zona de procedencia y no la especie.



Quercus alba

Quercus petraea

Quercus robur

En los últimos años, se han introducido variedades procedentes de países como Hungría, Rumanía, Rusia y Ucrania, debido principalmente al menor precio que éstas presentan (Mosedale *et al.*, 1999). En España, según el Inventario Forestal (1999), existe una superficie de bosques de robles de aproximadamente

125.000 ha, sin distinción entre las dos especies, *Q. robur* y *Q. petraea*. Están principalmente localizados en el norte y nordeste de la Península. Además de estas dos especies, en España existe la especie *Quercus pirenaica*, autóctona de la península ibérica (García, 2003). Las investigaciones llevadas a cabo con esta especie han permitido contemplar su aprovechamiento para la fabricación de chips para envejecimiento acelerado de vinos, una vez que se han descrito sus aptitudes para la crianza de vinos de calidad (Cadahía y Fernández de Simón, 2004). Asimismo, cabe mencionar que históricamente la madera de otros árboles como el castaño y el cerezo también ha sido utilizada para la crianza de vinos, incluso el pino canario de la isla de Palma se sigue utilizando actualmente.

En cuanto a las diferencias que existen entre el roble americano y el roble europeo, la madera del primero tiene una gran densidad, baja porosidad y permeabilidad, por lo que la efectividad de los mecanismos del secado es menor, y es generalmente rico en componentes volátiles y derivados de la degradación de la lignina, pero muy pobre en elagitaninos (Chatonnet, 1991; Cadahía *et al.*, 2001; Nonier *et al.*, 2006). Sin embargo, la madera procedente del roble europeo tiene concentraciones más altas de elagitaninos, pero también una menor densidad, alta porosidad y permeabilidad, por lo que el secado de ésta será más rápido que la anterior.

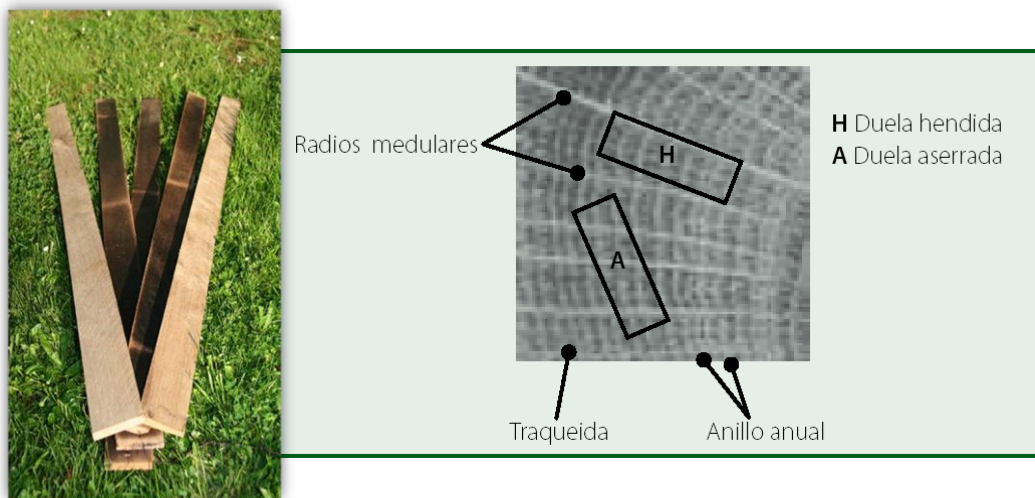
Si se consideran sólo los robles europeos también existen diferencias entre especies, aunque menores que las detectadas con los americanos (Chatonnet *et al.*, 1997; Masson *et al.*, 1997; Mosedale *et al.*, 2001; Prida y Puech, 2006).

Por otro lado, para producir madera de calidad de uso enológico se requiere que los árboles posean el denominado “porte forestal”: altura elevada, ausencia de ramas en el tronco principal, diámetro de tronco elevado, etc. Por ello, la mayor parte del roble destinado a enología procede de explotaciones controladas.

La selección de los árboles, para la obtención de madera para su uso en vinificación, únicamente se realiza en función de su aspecto exterior. Esta se realiza en dos etapas: una primera en los meses de septiembre a noviembre, la

cual consiste en una preselección de los árboles que se van a abatir en cada una de las zonas, y una segunda en los meses de noviembre a febrero, mientras se produce la parada de la savia, durante la cual se realiza la selección final y posteriormente la tala. Solamente se utiliza la parte baja del tronco, en la zona libre de ramas y con un diámetro aproximado de 35 a 50 cm (Chatonnet, 1995; Hidalgo, 2003).

Los troncos son cortados en trozos de longitud algo mayor a las dimensiones de las futuras duelas, de las que se obtendrán los diferentes fragmentos, eliminando la corteza y la albura, ya que sólo se utiliza el duramen. Pueden utilizarse dos sistemas de corte dependiendo de las características anatómicas de la madera: el aserrado y el hendido. El aserrado se utiliza generalmente en la madera de roble americano, debido a que es menos poroso. Con éste método se obtiene un elevado rendimiento (90%), lo que implica un menor coste. El hendido se utiliza en el roble francés, que es más poroso, sin embargo, el aprovechamiento de la madera con esta técnica es mucho menor



Extraído de Fernandez de Simón y Cadahía, 2007

(50%), por lo que la utilización de este tipo de roble resulta más cara. Esto ya provoca una primera diferencia entre las virutas procedentes de ambos robles, ya que la accesibilidad del vino a los compuestos extraíbles de la madera será diferente. Además, estos dos tipos de corte de la madera también condicionan la

evolución de las propiedades físicas y químicas de la misma durante los procesos de secado y tostado.

De forma esquemática, en la madera sin secar ni tostar, se distingue una fracción mayoritaria compuesta por macromoléculas (polisacáridos y lignina) y una fracción minoritaria extraíble, formada por compuestos fenólicos (lignanós, cumarinas, fenoles y taninos), compuestos alifáticos (hidrocarburos y ácidos grasos), compuestos terpénicos y otros compuestos como lactonas, carotenoides, compuestos furánicos, etc.

La madera de roble es particularmente rica en compuestos extraíbles, siendo los compuestos fenólicos los más abundantes. Los lignanos son numerosos en la madera de roble y sus concentraciones pueden ser elevadas, encontrándose algunos de ellos en cantidades de unos 40 µg/g de madera seca (Seikel *et al.*, 1971). En el grupo de las cumarinas, la más abundante es la escopoletina, la cual se presenta en mayor concentración en la madera de roble americano (Puech y Moutonet, 1988). Los ácidos gálico, elágico, vanílico y siríngico son los fenoles simples más frecuentes en el roble (Puech *et al.*, 1988). Además, dos aldehídos cinámicos, el sinapaldehído y el coniferaldehído, y dos aldehídos benzoicos, la vanillina y el siringaldehído, han sido detectados en la madera de roble (Puech, 1987). El eugenol es el más abundante de los fenoles volátiles en la madera de roble, y no son despreciables las concentraciones de isoeugenol, guayacol, propiovanillona, etc., detectadas principalmente en la madera de roble americano. Por último, dentro del grupo de los taninos destacan los galotaninos y los elagitaninos, si bien estos últimos son cuantitativamente más importantes. Además, los elagitaninos destacan por ser más astringentes y más amargos.

En el grupo de compuestos alifáticos presentes en la madera de roble se incluyen los hidrocarburos (alcanos y alquenos) y los ácidos grasos (C2 a C26), siendo los más abundantes los ácidos oleico, linoléico y palmítico (Nykänen *et al.*, 1985; Wiessmann *et al.*, 1989).

También, se han descrito algunos compuestos terpénicos en la madera de roble: dos sesquiterpenos y 23 terpenos (Nishimura *et al.*, 1983; Nabeta *et al.*,

1986). Por último, se han encontrado otros compuestos como furfural, 5-hidroxi-metilfurfural, β -octalactonas, β -nonalactonas y β -decalactonas (Nishimura *et al.*, 1983; Nykänen *et al.*, 1985). La β -metil- γ -octalactona es la lactona más frecuentemente citada en la madera de roble. Este compuesto de olor característico a nuez de coco y madera, igualmente denominado “oak lactona” o “whisky lactona”, fue puesto en evidencia por primera vez en la madera de roble por Masuda y Nishimura (1971). Además, esta lactona posee dos carbonos asimétricos, estando presentes en la madera de roble la forma *cis* y la *trans*.

La madera verde o fresca contiene una gran cantidad de agua (por encima del 70%) y, como se ha mencionado anteriormente, también presenta una elevada concentración de compuestos polifenólicos que pueden aportar sabores amargos y un bajo contenido en compuestos aromáticos. Es por lo que estos compuestos extraíbles de la madera no son compatibles con el objetivo de mejorar la calidad de los vinos. Por ello, previo a su utilización en vinificación, es necesario someter a la madera a un proceso de secado, bien natural o artificial, que permita por un lado reducir el alto porcentaje de humedad, y simultáneamente la contracción de la fibra (Fernández de Simón *et al.*, 2010) y por otro reducir al máximo el amargor y la astringencia, pasando de una madera verde, y con aromas herbáceos, a una madera seca y con aromas más agradable (Sefton *et al.*, 1993a y b). La pérdida de amargor y astringencia que experimenta la madera al secarse está directamente relacionada con la disminución del contenido en polifenoles. Este descenso puede ser debido bien a procesos de degradación hidrolítica oxidativa (Chatonnet *et al.*, 1994a) o bien a la insolubilización de estos después de su polimerización (Klumpers *et al.*, 1994).

Por otro lado, es importante señalar que la velocidad de secado de la madera depende de factores atmosféricos, destacando en este sentido la humedad relativa del aire, la temperatura y la presión atmosférica. Así, a medida que disminuye la humedad relativa del aire, mayor será su capacidad de absorción de agua y más rápidamente se realizará el secado. Además, a medida que aumenta la temperatura del aire, éste tendrá más capacidad para absorber agua y, por tanto, más rápido se realizará el secado de la madera.

Existen diversos métodos de secado de la madera para la obtención de chips con uso enológico. A continuación se exponen los más genéricamente utilizados

SECADO NATURAL

El secado natural se realiza colocando la madera convenientemente apilada al aire libre, para que con el tiempo ésta alcance la humedad de equilibrio higroscópico con el aire que le rodea. El sistema está basado en favorecer la circulación del aire, por ello la madera debe apilarse de forma que el viento la atraviese perpendicularmente, además



deben separarse convenientemente los diferentes pisos de tablas. Cabe señalar que en este tipo de secado no se puede actuar ni sobre la temperatura, ni sobre la presión atmosférica, ni sobre la humedad relativa. De esta forma natural la madera va secándose a razón de unos 10 mm por año, lo que supone un tiempo de secado de 2 a 3 años (Zamora, 2003; Vignote y Martínez, 2006).

Este proceso, además de una etapa de deshidratación de la madera, funciona como etapa de curado, lenta y compleja. Durante los diez primeros meses se produce una deshidratación intensa, se reduce la humedad hasta un valor medio del 15% y el resto del tiempo es un periodo de maduración donde la madera sufre una serie de modificaciones que favorecen sus propiedades mecánicas y sus cualidades gustativas y organolépticas. Se pasa de una madera verde y agresiva, a una madera seca y aromática. Se produce una disminución del contenido en elagitaninos y de determinados compuestos volátiles relacionados con la aparición del carácter vegetal en los vinos (Chatonnet *et al.*, 1994a y b; Cadahía *et al.*, 2001).

Durante el secado natural, los compuestos volátiles de la madera como lactonas, aldehídos fenólicos o fenoles volátiles muestran diferente comportamiento. Algunos de ellos aumentan su concentración mientras que otros decrecen o no muestran variaciones significativas. Sin embargo, en conjunto, este tipo de secado tiene un efecto positivo sobre la composición volátil y características sensoriales de la madera de roble (Sefton *et al.*, 1993a y b; Cadahía *et al.*, 2001; Cadahía *et al.*, 2007; Fernández de Simón *et al.*, 2007).

SECADO ARTIFICIAL

El secado artificial consiste en someter a la madera a unas condiciones de temperatura y humedad controladas, lo que propicia su secado más rápido. La madera se coloca en un recinto cerrado donde, durante 3 ó 4 semanas es sometida a una corriente de aire caliente entre 30 °C y 60 °C, reduciéndose así la humedad hasta los niveles deseados.



El inconveniente de este tipo de secado es que la rapidez propicia un gradiente de humedad muy elevado que puede provocar roturas en las piezas. Es por ello que este secado se debe hacer de tal forma que, jugando con los valores de humedad de la madera en cada instante, se cree una atmósfera artificial alrededor de ella, tal que la velocidad de secado sea lo más elevada posible, sin que se produzca la rotura de la madera (Vignote y Martínez, 2006). Además, la disminución de elagitaninos que se produce mediante el secado artificial es generalmente insuficiente tanto en la madera de roble americano como en la madera de roble francés. El resto de componentes de la madera secada artificialmente evolucionan, en general, de forma diferente a como lo hacen en la secada de forma natural. Todo ello condiciona que los componentes químicos aportados por la madera secada de una u otra forma sean diferentes química y sensorialmente y que sea posible distinguir las maderas según el tipo de secado aplicado (Fernández de Simón y Cadahía, 2007).

Por último, hay que destacar que el secado artificial aporta notables ventajas como son reducción de inmovilizados, mayor elasticidad en el proceso de fabricación, esterilización de la madera y control exacto de la humedad final (Pérez, 2004).

SECADO MIXTO

La técnica del secado mixto consiste en colocar la madera al aire libre durante un periodo aproximado de entre 12 y 15 meses y, posteriormente realizar un secado artificial que permita bajar la humedad hasta el 15%, reduciéndose de esta forma el importante coste financiero del secado tradicional. En algunos casos, la madera se somete durante varios días a un proceso de inmersión en agua renovada constantemente con el fin de aumentar el lavado de los taninos (Hidalgo, 2003).



Este secado mixto, al igual que el secado artificial, da lugar a una diferente evolución de la composición química de la madera respecto del secado natural, por lo que hoy en día este último método de secado es considerado desde el punto de vista aromático superior a los primeros (Martínez *et al.*, 2008).

Una vez que las duelas están secas se procede al tostado, proceso durante el cual la madera de roble sufre cambios importantes en su composición química, produciéndose una intensificación de sus cualidades sensoriales. El tipo y cantidad de los componentes potencialmente extraíbles de la madera depende en gran medida de las condiciones del tostado, que deben ser optimizadas según las propiedades de la madera de roble y las características y necesidades de los vinos. En este sentido, la naturaleza del fuego (madera, gas, electricidad), la homogeneidad del calentamiento, su intensidad, su duración y la periodicidad de la humidificación son algunos de los factores que se deben controlar. Además, cabe señalar que las modificaciones de las propiedades físicas que se suceden

durante el tostado originan un incremento en la cantidad de compuestos extraíbles, puesto que se posibilita un mejor acceso de los disolventes a los puntos de extracción (Monties, 1987). En general, el tostado, según su duración y las temperaturas alcanzadas, puede clasificarse como ligero, medio o fuerte:

INTENSIDAD DEL TOSTADO	DURACIÓN (min)	TEMPERATURA (°C)	ESPESOR AFECTADO (mm)
Ligero	10-20	120 a 180	2 a 3
Medio	20-30	190 a 220	3 a 4
Fuerte	>30	220 a 280	>4

Grados de tostado de las virutas de madera (Chatonnet, 1991; Mosedale and Puech, 1998; Fernández de Simón y Cadahía, 2007)

No obstante, hay que tener en cuenta que cada casa comercial tiene su protocolo de tostado y que, por tanto, sus criterios pueden ser diferentes. En cuanto a las fuentes de calor para realizar el tostado, habitualmente se utiliza electricidad o gas en hornos de convección, de radiación o la combinación de ambos. En los últimos años, y con el fin de automatizar este proceso, se han desarrollado sistemas de tostado mediante la aplicación de rayos infrarrojos, que generan el calor más homogéneamente repartido y con una intensidad constante.

Durante el proceso de tostado se favorecen una gran variedad de reacciones de hidrotermólisis y pirólisis, que provocan la degradación de la lignina, poliósidos, polifenoles y lípidos, dando lugar a compuestos aromáticos nuevos (Chatonnet *et al.*, 1989; Sarni *et al.*, 1990; Mosedale and Puech, 1998; Hale *et al.*, 1999). En particular, la termodegradación de la lignina conduce principalmente a la formación de fenoles volátiles y aldehídos fenólicos (figura 1), a la degradación de polímeros glicosídicos a derivados del furfural, y la de lípidos a lactonas (Nonier *et al.*, 2006; Bozalongo *et al.*, 2007; Vichi *et al.*, 2007).

Entre los fenoles volátiles destacan el guayacol y el eugenol; respecto a los aldehídos, vanillina, siringaldehído, coniferaldehído y sinapaldehído son los

que presentan las mayores concentraciones. De todos ellos destaca por su intenso olor a madera tostada la vanillina (Guchu *et al.*, 2006). Las duelas que han sufrido un calentamiento moderado son las que presentan las máximas cantidades de estos compuestos ya que tratamientos más intensos producen una disminución de la concentración por degradación de las capas más superficiales. Por el contrario, las fenilcetonas incrementan su concentración con el nivel de tostado (Nishimura *et al.*, 1983; Cutzach *et al.*, 1997).

Como se ha mencionado anteriormente, los polímeros glicosídicos se degradan a derivados furánicos. Así, las aldohexosas, constituyentes de la celulosa, producen hidroximetilfurfural y metilfurfural, en tanto que las pentosas, componentes principales de las hemicelulosas, producen furfural (Nishimura *et al.*, 1983; Cutzach *et al.*, 1997). No obstante, si el calentamiento se prolonga, puede incluso producirse la destrucción total de estas sustancias (Chatonnet *et al.*, 1998a y b; Nonier *et al.*, 2006; Bozalongo *et al.*, 2007; Vichi *et al.*, 2007).

Una vez finalizado el proceso de tostado, las duelas se cortan en trozos de diferentes formas y tamaños, cuyas características principales se describen a continuación:

POLVO DE ROBLE (OAK POWDER).

La madera de roble en polvo para poder ser utilizada en enología, tiene que presentar unas dimensiones de partícula tal que al menos el 95% de ellas, expresado en peso, sea retenida por un tamiz con malla de 2 mm (CE 1507/2006). Generalmente se usa, en cualquiera de sus tostados, directamente sobre el mosto o durante la fermentación, debido a la rápida extracción de los compuestos aromáticos (Cadahida *et al.*, 2003).



ESCAMAS, VIRUTAS O ASTILLAS (OAK CHIPS O LARGE GRADE-SCREENED)



Son fragmentos no uniformes de aproximadamente 6 a 9 mm de longitud. El aporte de compuestos al vino se realiza más lentamente que el anterior, ya que al tener mayor volumen y superficie de contacto la velocidad de difusión de los compuestos de la madera es menor. Se pueden usar directamente o con el sistema de infusión en bolsa de algodón (cotton bag).

CUBOS O DADOS (CUBES O OAK BEANS)



Son piezas cúbicas de aproximadamente 1 cm³. Debido a su mayor superficie de contacto en relación con los anteriores tiene un mejor rendimiento por volumen.

TRAVESAÑOS O TABLAS (TANK STAVES, WINEWOOD O INFUSIÓN STAVES)

Listones rectangulares de 1 m de largo y 8 cm de ancho aproximadamente, y que suelen ser usados en depósitos de acero inoxidable. Dependiendo del volumen a tratar, los listones se pueden unir por sus extremos formando grupos (winewood) (Del Álamo *et al.*, 2004a). El uso de travesaños en depósitos de gran volumen permite utilizar de una forma relativamente simple



diferentes formas y tostados de madera para poder conseguir los matices aromáticos del vino deseados. Además, se consigue la homogeneidad organoléptica de todo el conjunto (Fernández de

Simón y Cadahía, 2007).

Si estos listones se utilizan en barricas (barrels sticks) como apoyo durante la crianza del vino, su tamaño es menor, aproximadamente 33 cm de largo y 3 cm de ancho, para así poder introducirlos por el orificio de llenado de la barrica.

II FACTORES QUE INFLUYEN EN EL ENVEJECIMIENTO ACCELERADO DEL VINO CON VIRUTAS DE MADERA

El método de crianza acelerada del vino mediante la adición de virutas de madera destaca por sus posibilidades técnicas, ya que son numerosos los factores que influyen y definen las características del vino obtenido (Chatonnet *et al.*, 1989; Cadahía *et al.*, 2001; Ancín *et al.*, 2004; Del Álamo *et al.*, 2004a y b; Bozalongo *et al.*, 2007; Fernández de Simón y Cadahía, 2007). La especie y el origen geográfico de la madera, el secado y el tostado, el tamaño y la dosis de fragmentos de madera empleados, así como el tiempo de contacto, son los principales factores que afectan al contenido de los compuestos extraíbles de la madera. La importancia de estos factores exige un seguimiento continuo durante el tiempo de maceración.

A continuación se hace una descripción particular de cada uno de ellos:

II.1 INFLUENCIA DE LA ESPECIE BOTÁNICA Y EL ORIGEN DEL ROBLE

En este sentido, Frangipane *et al.* (2007) señalan que la especie *Quercus robur* es la que presenta mayor contenido total en compuestos polifenólicos mientras que *Quercus petraea* es la que exhibe los menores. Junto a estos compuestos, las lactonas parecen ser las que más varían según el origen geográfico de la madera de roble utilizada. Así, autores como Chatonnet *et al.* (1997), Masson *et al.* (1997), Towey (1997), Cadahía *et al.* (2003) y Martínez *et al.* (2006) encuentran que los contenidos en los isómeros *cis* y *trans* de la lactona del roble son más altos en el roble americano que en el francés. Asimismo, un estudio realizado por Gómez-Plaza *et al.* (2004) señala que esta diferencia en la concentración de las lactonas del roble según su origen puede llegar a ser hasta del 40%. Este hecho ha dado lugar a que la relación entre los isómeros *cis/trans* sea a menudo usada como un indicador del tipo de roble empleado, ya que permanece prácticamente invariable durante el tiempo de crianza (Towey, 1997; Martínez, 1999; Fernández de Simón *et al.*, 2003).

Otros autores (Waterhouse y Towey, 1994; Towey y Waterhouse, 1997; Pérez-Coello *et al.*, 1999, 2000a y b), señalan que podría utilizarse el aumento de concentración entre los dos isómeros como indicador diferencial del tipo de madera utilizado. Sin embargo, autores como Chatonnet (1992), Spillman *et al.* (1994), Pollnitz *et al.* (2000) y Díaz-Plaza *et al.* (2002a y b), únicamente utilizan los contenidos en el isómero *Z* como indicador del origen y la especie de madera empleada, ya que las cantidades encontradas de este isómero son muy superiores a las del isómero *E*.

Además, el tipo de roble parece influir, no sólo en la concentración de estas lactonas en los vinos, sino también en la velocidad de extracción. En este sentido, Gómez-Plaza *et al.* (2004) muestran que el isómero *cis* de la lactona del roble se extrae más rápidamente en el roble americano que en el francés, sin embargo, el isómero *trans* se extrae por igual en ambos.

Por otro lado, el roble americano también destaca por presentar concentraciones elevadas de fenoles volátiles como eugenol, 4-etilguayacol e isoeugenol; y de aldehídos volátiles como la acetovanillina, mientras que las especies de origen europeo suelen tener contenidos más elevados de furfural y derivados furánicos (Lasanta, 2002; Fernández de Simón *et al.*, 2003). Por el contrario, el contenido en guayacol no muestra diferencias acusadas según el origen del roble utilizado (Díaz-Plaza *et al.*, 2002a y b; Caldeira *et al.*, 2006; Bozalongo *et al.*, 2007).

Dentro de una misma especie botánica, las condiciones edafoclimáticas de los diferentes orígenes geográficos también condicionan las características químicas de la madera. Así, un análisis de la composición de bosques de *Q. pirenaica* situados en diferentes zonas de Francia y España permitió distinguir los árboles según su región de procedencia, especialmente en lo referente a algunos compuestos volátiles (Fernández de Simón *et al.*, 2006).

Contrariamente a lo expuesto, Doussot *et al.* (2002) y Cadahía *et al.* (2003) señalan que no existen diferencias significativas en cuanto a la concentración de los compuestos extraíbles de la madera según especie y el

origen del roble. Si bien, la mayoría de ellos intensifican su concentración durante los procesos de secado y tostado llevados a cabo en la madera.

II.2 SECADO Y TOSTADO DE LA MADERA

Durante el proceso de secado, se producen una serie de reacciones enzimáticas debido a las enzimas segregadas por la microflora fúngica que se desarrolla sobre la madera. Según diversos autores (Vivas y Glories, 1993; Chatonnet, 1995; Vivas *et al.*, 1997), *Aureobasidium pullulans*, *Trichoderma harzianum* y *Trichoderma komingii* existen siempre en la madera durante su secado, siendo la primera de ellas la más abundante y representando el 80% de la microflora total. Dicha actividad enzimática en la madera da lugar a una notable modificación del perfil polifenólico de la misma, ya que se produce una liberación de glucosa por la destrucción de las estructuras fenólicas heterosídicas (cumarinas y taninos hidrolizables), con la consiguiente modificación de las propiedades organolépticas, disminución de la astringencia y del sabor amargo (Chatonnet *et al.*, 1994b).

Esta pérdida de astringencia y amargor depende en gran medida del origen geográfico y la especie botánica de la madera. Algunos autores (Chatonnet *et al.*, 1994a; Fernández de Simón *et al.*, 1999; Cadahía *et al.*, 2001), muestran que durante el secado natural de la madera se produce una disminución de entre el 30-40% de los elagitaninos en el roble de origen español y en *Quercus petraea* francés, del 75% en *Quercus robur* francés y en torno al 15% en la madera de *Quercus alba* americano.

Según Chatonnet *et al.* (1994a), en condiciones de secado natural se realiza una despolimerización y oxidación de la lignina que favorece la formación de aldehídos fenólicos, principalmente siringaldehído. Contrariamente, la extracción de la vainillina mediante secado natural es baja ya que sus precursores en la madera son más limitados, y es más sensible a la degradación oxidativa.

Generalmente, la madera secada artificialmente es más rica en taninos astringentes y en cumarinas amargas y contiene menos eugenol, vainillina y β -

metil- γ -octalactona. En este sentido, un estudio realizado por Chatonnet (1995) pone en evidencia que el secado artificial no favorece la disminución de la astringencia de la madera, ni aumenta la concentración de los compuestos aromáticos. Por el contrario, Fernández de Simón y Cadahía (2007) demuestran que compuestos volátiles relacionados con el carácter vegetal en los vinos, como 1-hexanal, 1-hexanol, 1-nonanal, 2-octenal, 2-etil-1-hexanol y *E*-2-nonenal, disminuyen apreciablemente su concentración durante el proceso de secado artificial, por lo que es posible un menor carácter astringente en los vinos envejecidos con roble secado artificialmente.

Por otra parte, el secado natural favorece más que el artificial la formación de los dos isómeros de la β -metil- γ -octalactona, con una relación isomérica a favor de la forma *cis* (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2003).

La intensidad del tostado tiene gran influencia sobre la cesión de compuestos aromáticos de la madera. De forma general, el tostado ligero genera el mayor impacto aromático, si bien está marcado por los aromas a nuez de coco de los isómeros de la lactona del roble. Además, se produce una aportación muy alta de tanino elágico, cuyo exceso puede marcar negativamente al vino. El tostado medio conlleva una cierta disminución del impacto global en relación con el tostado ligero, pero gana en equilibrio y complejidad. Las notas aromáticas aportadas por las lactonas disminuyen y se incrementan las debidas al resto de sustancias volátiles, especialmente la vanillina y los fenoles volátiles (Hidalgo, 2003). Asimismo el aporte de tanino elágico es menor que en el caso del tostado ligero y suele considerarse correcto para complementar la estructura del vino.

Con el tostado fuerte se pierde intensidad aromática, pero sobre todo se altera enormemente el equilibrio entre las familias de aromas. Un tostado fuerte puede marcar un exceso de notas ahumadas y tostadas que podrían otorgar al vino un carácter excesivamente torrefacto. Básicamente, disminuye el contenido en lactonas y aumenta el de fenoles volátiles, vanillina y furanos; también se muestra un notable descenso en el contenido en taninos elágicos (Chatonnet, 1995; Vivas, 1999; Cadahía *et al.*, 2001; Guchu *et al.*, 2006).

En definitiva, el grado de tostado de la madera parece incrementar la concentración de compuestos derivados de la degradación térmica de la lignina (eugenol, guayacol, siringol, vanillina, acetovanillina, siringaldehído, coniferaldehído y ácido vanilínico) y de derivados de las pirólisis de la celulosa y hemicelulosa como furfural, 5-hidroximetilfurfural y 5-metilfurfural (Chatonnet *et al.*, 1989; Artajona, 1991; Doussot *et al.*, 2002; Guillén y Manzano, 2002; Guchu *et al.*, 2006; Vichi *et al.*, 2006; Bozalongo *et al.*, 2007; Caldeira *et al.*, 2007). En este sentido, Vichi *et al.* (2007) distinguen entre virutas de tostado medio y tostado fuerte según los contenidos en algunos de los compuestos mencionados anteriormente, independientemente del origen geográfico de la madera. Por el contrario, autores como Cadahía *et al.* (2003) y Bozalongo *et al.* (2007) indican que el origen geográfico o la especie de la madera influyen en mayor medida en los contenidos de algunos compuestos, que la intensidad del tostado.

Por último, según Chatonnet *et al.* (1990), existe un nivel óptimo de tostado a partir del cual la concentración en compuestos extraíbles desciende acusadamente. De forma general, Bozalongo *et al.* (2007) indican que las virutas de tostado medio son las que aportan resultados más satisfactorios, ya que dan las características mejor valoradas sobre las notas aromáticas de tostado, caramelo, coco, vainilla. Sin embargo, otros autores (Cutzach *et al.*, 1997; Chatonnet *et al.*, 1999) señalan que el tostado fuerte es el más adecuado ya que se aumenta la ganancia en compuestos volátiles derivados de la degradación térmica de la madera y por tanto se incrementan las notas aromáticas globales a madera.

II.3 TAMAÑO Y FORMA DE LAS VIRUTAS DE MADERA

El tamaño de la viruta influye en la cesión de compuestos de la madera, de forma que, cuanto más pequeñas sean las dimensiones de la madera más rápida es la extracción (Beteau y Roig, 2006). A medida que se reduce el tamaño de la madera la saturación se produce más rápidamente, siendo muy notable la absorción en las primeras horas de contacto.

Sin embargo, Arapitsas *et al.* (2004) muestran que bajo las mismas condiciones de tostado y tiempo de maceración, compuestos como el guayacol se extraen mejor, prácticamente el doble de su concentración, con virutas en forma de cubos que con virutas tipo escamas. Sin embargo, el resto de los compuestos muestran una evolución parecida independientemente del tipo de viruta utilizada.

II.4 DOSIS DE VIRUTAS Y TIEMPO DE CONTACTO

La dosis de virutas empleada suele abarcar un amplio rango que oscila entre 1 a 10 gramos por litro en función del tamaño de la misma. Ésta debe ser tal que la relación superficie/volumen sea lo más aproximada posible a la que presentan los vinos sometidos al sistema tradicional de crianza en barricas de roble (Del Álamo *et al.*, 2008).

Existen diversos estudios sobre la mayor o menor extracción de compuestos de la madera al añadir diferentes dosis de virutas. Sin embargo, los resultados son dispares. Arapitsas *et al.* (2004) obtienen concentraciones de guayacol más altas en los vinos envejecidos con la dosis mayor de virutas, mientras que no detectan diferencias significativas en el resto de compuestos extraídos. Bautista-Ortín *et al.* (2008) tampoco encuentran diferencias significativas en la concentración de furfural y 5-metilfurfural en vinos tintos envejecidos de forma acelerada con varias dosis de virutas.

Por el contrario, Pérez-Coello *et al.* (2000a y b), encuentran diferencias aromáticas significativas en vinos blancos fermentados con varias dosis de virutas. Los vinos a los que se le adicionó una dosis de 7 g/L de virutas fueron los mejor puntuados por el panel de catadores, aunque ésta no fue la dosis más elevada utilizada.

Por otro lado, el tiempo de contacto del vino con las virutas es, según Del Álamo (2004a y b), el que marca la evolución del proceso. En este sentido, ciertos compuestos furánicos ven incrementada su concentración, casi por duplicado, en vinos envejecidos con virutas después de dos semanas de contacto. Además, y según este mismo autor, antes de este tiempo no existen

diferencias significativas. En esta misma línea se sitúa el trabajo realizado con vinos tintos macerados con virutas de roble durante 4, 8, 15 y 25 días por Guchu *et al.* (2006). Los resultados mostraron que los vinos macerados durante 25 días eran significativamente diferentes del resto, siendo además estos vinos los mejor puntuados.

III NORMATIVA RELATIVA A LA UTILIZACIÓN DE TROZOS DE MADERA DE ROBLE EN LA ELABORACIÓN DE VINOS

Hasta hace sólo unos pocos años, en la Unión Europea (UE) sólo existía normativa por la que quedaba regulada la elaboración de los vinos en la forma tradicional. Sin embargo, en prácticamente todo el resto de zonas vitivinícolas del mundo, el uso de “*oak chips*” ya estaba perfectamente regulado. En fechas relativamente recientes la UE publicó en su Diario Oficial el

REGLAMENTO (CE) N° 1507/2006 DE LA COMISIÓN de 11 de octubre de 2006

por el que se modifican los Reglamentos (CE) n° 1622/2000, (CE) n° 884/2001 y (CE) n° 753/2002, que establecen disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) n° 1493/1999 del Consejo, por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola, en lo referente a la utilización de trozos de madera de roble en la elaboración de vinos y a la designación y presentación de los vinos sometidos a ese tratamiento

El citado Reglamento establece, entre otras disposiciones, los límites y algunas condiciones de utilización de los trozos de madera de roble, si bien ateniéndose a las prescripciones de la Organización Internacional de la Viña y el Vino. Además, en su preámbulo justifica la necesidad de regular la designación, denominación, presentación y protección de determinados productos vitivinícolas mediante unas normas de etiquetado adecuadas. Asimismo, se indica que la utilización de trozos de madera de roble en la elaboración del vino le da a éste un sabor a madera similar al del elaborado en barricas de roble, lo que hace que resulte difícil para el consumidor medio discernir cuál de esos dos métodos de elaboración ha sido utilizado. Por este motivo, el etiquetado debe ser claro y no contener términos o expresiones que puedan inducir a confusión y hacer creer que el vino ha sido elaborado en barricas de roble.

Este mismo reglamento también establece que no se pueden utilizar las indicaciones “fermentado, criado o envejecido en barrica” y/o “fermentado, criado o envejecido en barrica de roble” para designar vinos elaborados con

ayuda de trozos de madera de roble, aun cuando se hayan utilizado al mismo tiempo recipientes de madera de roble. A nivel nacional, el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA) aprobó el Real Decreto 1365/2007, de conformidad con lo establecido en el Reglamento (CE) Nº 1507/2006, para actualizar lo que respecta a la designación, denominación, presentación y protección de determinados productos vitivinícolas. Así, las indicaciones “Noble”, “Añejo” y “Roble” únicamente pueden utilizarse para designar vinos fermentados, criados o envejecidos en recipientes de madera de roble.

Es necesario indicar que el Real Decreto mencionado anteriormente dispone también que, en cada uno de los reglamentos de los vinos de calidad producidos en regiones determinadas y de los vinos con indicación geográfica de ámbito superior al de una comunidad autónoma, se puede establecer la prohibición de la utilización de trozos de madera de roble en la elaboración de los vinos.

Por último, en el Real Decreto se añade, como Anexo XI *bis*, el texto que se muestra a continuación:

ANEXO I

ANEXO XI BIS

Prescripciones para los trozos de madera de roble

OBJETO, ORIGEN Y ÁMBITO DE APLICACIÓN

Trozos de madera de roble utilizados para la elaboración de vinos y para transmitir al vino ciertos constituyentes provenientes de la madera de roble.

Los trozos de madera deben provenir exclusivamente de las especies de *Quercus*.

Pueden dejarse al natural o tostarse de manera calificada como ligera, media o fuerte, sin que hayan sufrido combustión, incluso en la superficie, y no deben ser carbonosos ni friables al tacto. No deben haber sufrido ningún tratamiento químico, enzimático o físico, aparte del tostado. No se les puede añadir producto alguno para aumentar su poder aromatizante natural o sus compuestos fenólicos extraíbles.

ETIQUETADO DEL PRODUCTO

Deben figurar en la etiqueta el origen de la especie del roble, la intensidad del tostado (en su caso), las condiciones de conservación y las consignas de seguridad.

DIMENSIONES

Las dimensiones de las partículas de madera debe ser tal que al menos el 95% de ellas sean retenidas por un tamiz con malla de 2mm (es decir, malla 9).

PUREZA

Los trozos de madera de roble no deben liberar sustancias en concentraciones que puedan acarrear riesgos para la salud.

El tratamiento debe ser consignado en el registro contemplado en el artículo 70, apartado 2, del Reglamento (CE) nº 1493/1999.

IV LA ZONA VITIVINÍCOLA CON DENOMINACIÓN DE ORIGEN MONTILLA-MORILES

La región de Andalucía, situada al sur de España, tiene una tradición vitivinícola muy arraigada que data de muchos años atrás (Hidalgo, 1999; Vico, 2000). Las condiciones climáticas que se dan en esta región, la composición del suelo y las variedades de uva cultivadas, junto con las diferentes prácticas agrícolas y enológicas, confieren a sus vinos generosos, secos y dulces, unas características diferenciales muy particulares. La mayor parte de la producción de estos vinos procede de las Denominaciones de Origen de Montilla-Moriles, Jerez-Xérès-Sherry y Manzanilla-Sanlúcar de Barrameda.

La zona vitivinícola con Denominación de Origen Montilla-Moriles, está



situada al sur de la provincia de Córdoba y se extiende por 10.230 ha. dedicadas al cultivo de la vid. Dentro de esta comarca se diferencian dos zonas, una considerada de Calidad Superior que comprende la sierra de Montilla y los Moriles Altos, y otra llamada Zona de Producción o Ruedos.

La variedad de uva ampliamente cultivada en esta D.O. es la Pedro Ximénez, que en estado de madurez posee un elevado contenido en azúcares reductores, glucosa y fructosa (entre 250 y 300 g/L), un pH elevado (3.7) y una débil acidez titulable (2.55 g/L de ácido tartárico) (Moreno *et al.*, 1983; López *et al.*, 1988). Otras variedades se encuentran presentes en menor proporción, destacando las variedades blancas Torrontés, Airén, Baladí y Moscatel y las tintas Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah, Tempranillo, Pinot Noir y Tintilla.

Los vinos más significativos de esta Denominación de Origen son los finos, los amontillados, los olorosos y los Pedro Ximénez. Los finos son de color pálido, secos, ligeramente amargos y con cierto aroma almendrado. Los amontillados también son secos y de intenso aroma avellanado, color ámbar u oro viejo. Los olorosos, de color caoba, son vinos aterciopelados y aromáticos que, cuando viejos, alcanzan los 20° de graduación alcohólica. Por último, los Pedro Ximénez son vinos dulces naturales obtenidos a partir de uva pasificada muy rica en azúcares.



Además, en esta D.O. también se elaboran vinos blancos jóvenes, rosados y tintos. Los primeros son pálidos, delicados y afrutados. Los rosados poseen tonalidades que varían de rosa pálido a ligeramente anaranjado, aroma fresco con toques afrutados y gusto suave. Los tintos jóvenes tienen un color de cardenalicio a rojizo rubí, aroma fresco con toques afrutados y gusto suave, mientras que los tintos con envejecimiento poseen colores que varían desde el rojo intenso a teja suave. Su aroma es potente, amplio y muy equilibrado, su gusto profundo, amplio y persistente. Estos tres últimos vinos están englobados dentro de la mención “Vinos de la Tierra de Córdoba” (BOE, 2004).



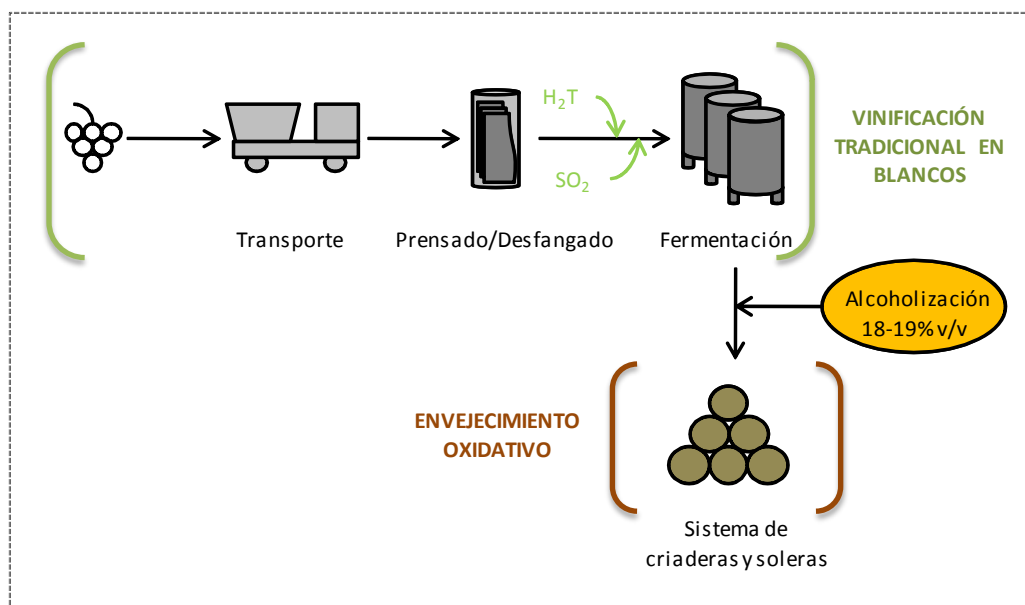
Dado que el vino objeto de esta memoria es el Oloroso, se dedicará el siguiente apartado a describirlo más detalladamente.

V VINO OLOROSO

V.1 PROCESO DE VINIFICACIÓN

El vino tipo Oloroso se encuadra dentro de los denominados “Vinos Generosos” (BOJA, 1985; CE, 1999). Desde un punto de vista de calidad, un primer factor a considerar en la elaboración de este vino es la materia prima, para lo cual deben tenerse en cuenta el estado sanitario de la uva y la madurez adecuada de la misma. Además, se debe evitar que durante el transporte de la uva se produzcan fermentaciones prematuras y contaminaciones microbianas.

El tipo y condiciones de prensado de la uva también influyen de manera directa en la calidad del mosto, ya que si éste no se realiza de forma adecuada pueden originarse una serie de efectos secundarios como son la presencia de fangos, dificultades en la clarificación del mosto y de los vinos, extracción excesiva de polifenoles, etc., los cuales pueden entrañar costes adicionales en la producción, además de disminuir la calidad del vino oloroso.



El mosto, una vez clarificado, corregido el pH a 3.2-3.3 y sulfitado, es conducido a fermentadores de acero inoxidable para ser sometido a la fermentación alcohólica. Durante este proceso se controla la temperatura,

generalmente con sistemas de refrigeración de cascada o de camisa, procurando que no se superen los 25-26 °C. La fermentación se lleva a cabo con levaduras autóctonas, situadas en la pruina del hollejo de la uva, o añadiendo levaduras en forma seca activa o aisladas en la propia bodega y realizando con ellas un pie de cuba. De esta forma se aporta una cantidad elevada de biomasa de levadura en buen estado fisiológico, evitando posibles paradas u otros problemas en la fermentación que pueden influir negativamente sobre el perfil aromático y gustativo del vino (Valcárcel *et al.*, 1987, 1989 y 1990).

Estudios de identificación y caracterización metabólica realizados por Guijo *et al.* (1986) y Mauricio *et al.* (1986) en la zona de D.O. Montilla-Moriles establecieron que el 94% de las levaduras aisladas fueron cuatro razas fisiológicas de *S. cerevisiae*: *cerevisiae* A, *cerevisiae* B, *chevalieri* y *capensis* y la especie *Torulaspora delbrueckii*.



Una vez que termina la fermentación, el vino se alcoholiza hasta 18-19% v/v en etanol y se procede a su envejecimiento químico o crianza oxidativa en el denominado “sistema de criaderas y solera” (figura 2). Este elevado contenido en alcohol impide todo proceso biológico, transcurriendo por tanto este tipo de envejecimiento en ausencia de

levaduras. La técnica consiste esencialmente en almacenar el vino en botas de roble americano de aproximadamente 500-600 L de capacidad, que se disponen en filas superpuestas unas sobre otras, donde cada fila horizontal recibe el nombre de escala.

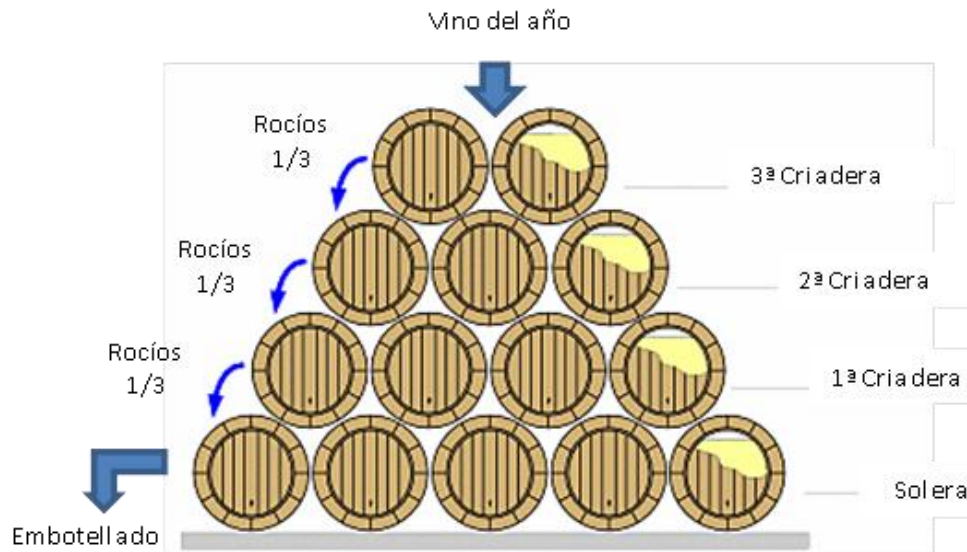


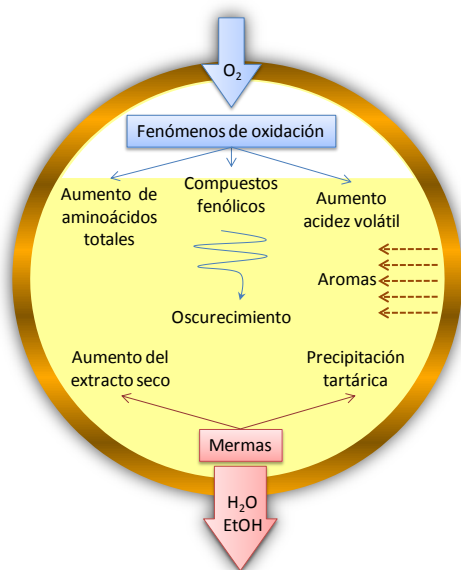
Figura 2. Sistema de criaderas y solera

Las botas de una misma escala contienen el mismo vino y con el mismo grado de crianza. La 1ª escala o solera es la que está situada más próxima al suelo y contiene el vino más viejo. De ella es de donde se extrae el vino para su embotellamiento, operación que se repite de 1 a 2 veces al año. La solera se rellena con vino procedente de la 2ª escala ó 1ª criadera, ésta a su vez se rellena con vino de la 3ª escala ó 2ª criadera, y así sucesivamente hasta la última escala, también llamada añada, que contiene el vino joven de la vendimia del año (Moyano *et al.*, 2000; Ortega *et al.*, 2003; Zea *et al.*, 2008). El paso del vino de una escala a la siguiente se denomina rocío o trasiego, obteniéndose así unas cualidades organolépticamente similares de un año a otro, amortiguando de esta forma las inevitables oscilaciones en la composición de la uva a causa de factores como temperatura, pluviometría, humedad, etc.

Durante la crianza del vino oloroso es fundamental el contacto entre el vino y la madera para extraer de forma eficaz y selectiva las sustancias que enriquecen su perfil sensorial y permiten su correcta evolución. En este sentido, los cambios de temperatura son positivos, por lo que generalmente las botas se encuentran en naves sin control excesivo de las condiciones de temperatura y humedad.

El envejecimiento de este tipo de vino es largo, a veces de más de 10 años. Durante este periodo, la madera cede determinados compuestos al vino que junto a la presencia de oxígeno que crea unas condiciones oxidantes, dan lugar a un considerable número de reacciones de esterificación, hidrólisis, redox, de adición y condensación. Todo ello da lugar a la obtención de un vino oloroso oscuro y de aromas exaltados (Ortega, 2003; Zea *et al.*, 2005).

V.2 PRINCIPALES TRANSFORMACIONES DURANTE LA CRIANZA OXIDATIVA



Adaptado por Feuillat et al. (1998)

El proceso de crianza del vino oloroso no es solamente un proceso oxidativo y de disolución de componentes extraídos de la madera, sino algo mucho más complejo. Como se ha mencionado anteriormente, durante la crianza oxidativa del vino se producen una serie de fenómenos de carácter físico-químico, que logran por una parte una estabilización natural del mismo y por otra una serie de cambios y mejoras en sus caracteres sensoriales.

Todos estos fenómenos se producen de manera simultánea, por lo que pueden influir unos sobre otros siendo un proceso de difícil interpretación por su complejidad. Entre los principales fenómenos que tienen lugar durante la crianza oxidativa en barricas de madera destacan: la entrada de aire u oxígeno a través de la madera o durante los trasiegos, la cesión de sustancias contenidas en la madera, las pérdidas o mermas, la precipitación de sustancias, la formación y degradación de compuestos en el vino y la polimerización de polifenoles.

Antes de comenzar a describir estos fenómenos es importante señalar que en los últimos años se han llevado a cabo estudios para esclarecer aspectos importantes del proceso de crianza, y uno de los más interesantes ha sido la

constatación de que la cesión al vino de los componentes aromáticos de la madera no sigue las leyes clásicas de la extracción. Ésto ha permitido formular algunas hipótesis entre las que destaca la que indica que este hecho puede ser explicado mediante la existencia de procesos microbiológicos (Jarauta *et al.*, 2005; Ferreira *et al.*, 2006).

ENTRADA DE OXÍGENO DURANTE LA CRIANZA

Durante la crianza del vino oloroso se producen fenómenos de oxidación debido principalmente a las aportaciones de oxígeno atmosférico durante los trasiegos, bombeos, filtración y llenado de las barricas, y del que se difunde a través de las duelas de madera de las botas de crianza (Singleton, 1995). El régimen de entrada de aire hacia el vino contenido en el interior de las botas es muy variable, pues depende de factores como el tipo y espesor de la madera, edad y tamaño de la barrica, condiciones ambientales de la crianza, nivel de llenado de la barrica y tipo de cierre utilizado.

Las oxidaciones en general son consideradas en los vinos perjudiciales, sin embargo, durante la crianza de los vinos en barricas se produce una lenta oxidación, que bajo determinadas condiciones, puede considerarse beneficiosa ya que les confiere estabilidad y una mejora en sus características organolépticas.

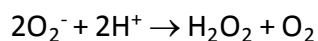
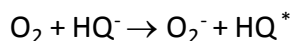
La solubilidad a saturación del oxígeno del aire en los vinos es del orden de 6 a 7 mg/L, a temperatura ambiente. Estos valores se pueden alcanzar normalmente después de un trasiego del vino con una bomba y además, se estima que el aporte de oxígeno por difusión a través de la barrica es aproximadamente de 1 mg/L al mes. Con temperaturas más bajas, el nivel de saturación es más elevado y la velocidad de consumo menor. Además de la temperatura, otros factores que también intervienen en la solubilidad del oxígeno en el vino son el contenido en alcohol y el extracto seco.

El oxígeno además de solubilizarse puede consumirse durante el proceso de crianza química del vino. La capacidad de los vinos para consumir oxígeno está directamente relacionada con su contenido en polifenoles, principalmente

o-difenoles. Además, hay otros compuestos capaces de reaccionar con el oxígeno, como el ácido ascórbico, algunos metales como el hierro y el cobre, el dióxido de azufre en su estado libre, el alcohol etílico y el ácido tartárico (Mourgues y Deibner, 1967; Fulcrand *et al.*, 1997; Wildenradt y Singleton, 1974).

En este sentido, en los vinos tintos la velocidad de consumo de oxígeno es mucho más elevada que en los blancos, debido a su mayor contenido en sustancias oxidables, principalmente compuestos fenólicos. Por este motivo, los vinos blancos siempre se oxidan antes que los tintos (Hidalgo, 2003). La presencia de Fe y de Cu en los vinos, acelera la velocidad de consumo de oxígeno, al comportarse como catalizadores de los compuestos oxidables que contienen. Del mismo modo el etanol y el pH aumentan la velocidad de oxidación, mientras que los ácidos orgánicos apenas influyen.

Como se acaba de comentar, el vino tiene una gran capacidad para absorber oxígeno, sin embargo, tal como éste se encuentra en la naturaleza no es capaz de reaccionar, sino que debe ser activado antes de que la reacción de oxidación tenga lugar. El oxígeno molecular es paramagnético y tiene dos electrones desapareados con spin paralelo en el orbital molecular más alto, que le confieren un estado de triplete, lo cual es inusual porque la mayoría de las moléculas tienen el estado singulete. Los dos estados excitados de la molécula de oxígeno son singuletes con 24 y 37 Kcal/mol por encima del estado fundamental. El primero de ellos, es extremadamente inestable y pasa rápidamente al segundo, el cual es muy electrófilo y reacciona fácilmente (Escudero, 1996). Además, una vez generada esta especie singulete, en el agua se puede transformar en anión radical oxígeno superóxido (O_2^-), otra especie altamente oxidante.



donde HQ^- = semiquinona-fenolato
 HQ^* = radical semiquinona)

El oxígeno en estado singulete se puede producir de diversas formas, pudiendo ser éstas las responsables de la iniciación de la oxidación en el vino. En concreto esta activación puede ser fotoquímica, mediante reacción con determinados metales (Fe y Cu, principalmente), a través de la activación del sustrato o enzimática (Escudero, 1996; Hidalgo, 2003). En el vino los sensibilizadores, o sustancias que absorben la luz, más comunes son los compuestos fenólicos, fuertemente insaturados y con capacidad para formar quinonas. Así, un fenol en su forma fenolato interactúa con el oxígeno para generar la especie anión radical superóxido y un radical semiquinona (Cilliers y Singleton, 1989). Al pH ácido del vino, el radical superóxido se dismuta para formar agua oxigenada y oxígeno. Ésta puede intervenir en numerosas reacciones de oxidación, mientras que el radical semiquinona puede reaccionar con otros compuestos o con el oxígeno de nuevo (Wildenradt y Singleton, 1974; Singleton, 1987).

Además, cabe mencionar que existen enzimas oxidorreductasas que catalizan las reacciones redox, entre ellas destaca la lipoxigenasa. Esta enzima cataliza la oxigenación de ciertos ácidos grasos insaturados (ácidos linoleico y linolénico) a monohidroperóxidos. En los mostos estos lípidos están presentes y también existen lipoxigenasas, aunque en concentraciones muy pequeñas (Zamora *et al.*, 1985). Sin embargo, los sistemas enzimáticos más potentes en los mostos son la polifenoloxidasas (tirosinasa de la uva) y la lacasa (debida a la presencia de *botrytis*), capaces de provocar la autooxidación de los compuestos fenólicos.

Otra consecuencia importante de los fenómenos oxidativos es el aumento de la acidez volátil debido, en gran parte, al efecto de oxidación química del etanol vía acetaldehído (Tulyathan *et al.*, 1989). El ácido acético restante, presente en los vinos, proviene principalmente, de la hidrólisis de la hemicelulosa de la madera (Nishimura *et al.*, 1983), aunque tampoco debe olvidarse el efecto, no despreciable, de las mermas o reducciones de volumen como consecuencia de la evaporación de agua en las botas.

En resumen, la oxidación del vino es un proceso autocatalítico, tanto más intenso cuanto más alto sea el pH y la temperatura, siendo los principales

responsables de la iniciación de la secuencia catalítica los orto-difenoles. La oxidación de estos compuestos, conduce a la formación de especies condensadas con un potencial redox cada vez menor, y con un color cada vez más pardo e intenso. Durante el proceso de oxidación, especies que aisladas son estables, como los flavanoles, son sin embargo oxidadas (Gunata *et al.*, 1986; Escudero, 1996). Además, se genera agua oxigenada, que puede intervenir en la oxidación de aminoácidos, alcoholes, azúcares residuales y de otras moléculas presentes en el vino y generar el denominado bouquet de oxidación.

CESIÓN DE COMPUESTOS DE LA MADERA AL VINO

La crianza química oxidativa se realiza generalmente en barricas de madera de roble. La madera es un material poroso que permite, además del intercambio de gases, principalmente oxígeno, ceder al vino alguno de sus componentes químicos característicos. Para comprender mejor el origen de las compuestos que la barrica aporta al vino es necesario conocer previamente la composición química de la madera de roble, y aunque ya se mencionó brevemente en el apartado I de esta memoria, es interesante citarlo de nuevo en este apartado. Básicamente, la madera de roble sin secar ni tostar está compuesta por una fracción mayoritaria: celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-35%) y lignina (15-35%), y por una fracción minoritaria: taninos elágicos (10%), y otros componentes (5%) (Hidalgo, 2003; Zamora, 2003). Algunos de estos compuestos, junto con los que se originan tras los procesos de secado y tostado de las duelas, que formarán las futuras barricas, pueden ser liberados durante la crianza participando activamente en el aroma y sabor del vino (Boidron *et al.*, 1988; Cutzach *et al.*, 1997; Chatonnet, 1998; Cutzach *et al.*, 1999a; Pérez-Coello *et al.*, 2000a y b; Garde-Cerdán *et al.*, 2002; Díaz-Maroto, 2004; Moreno, 2005; Zamora, 2005; Cacho, 2006; Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006; Guchu *et al.*, 2006; Ancín-Azpilicueta *et al.*, 2007; López *et al.*, 2008).

Entre los principales compuestos no volátiles procedentes de la madera de roble destacan los compuestos fenólicos. Estos suelen agruparse en ácidos fenólicos, taninos gálicos, taninos elágicos, cumarinas y flavanoles. Del conjunto de ácidos fenólicos existentes, la madera de roble posee principalmente ácido gálico y su dímero, el ácido elágico. Desde el punto de vista de su contribución

organoléptica, el primero de ellos participa de la sensación ácida del vino, mientras que el segundo se considera neutro (Vivas, 1997 y 1999). Los taninos gálicos consisten en una molécula de glucosa, cuyos grupos OH están esterificados total o parcialmente con moléculas de ácido gálico. En cuanto a su participación organoléptica, presentan sabor ácido, ligeramente astringente y muy amargo. Sin embargo, dado que la madera de roble presenta cantidades bajas de este tipo de taninos, su contribución al sabor del vino será mínima (Vivas, 1997 y 1999). Por el contrario, los taninos elágicos, cuya estructura química es compleja (Nonaka *et al.*, 1990), son abundantes en la madera de roble y por tanto su contribución al sabor del vino y a su evolución es de gran importancia. Participan principalmente en la sensación de astringencia, reforzando la denominada “estructura del vino”. No obstante, un exceso de tanino elágico puede ser negativo, dando lugar al llamado “sabor a tablón”. Sin embargo, al pH ácido del vino y con tiempos de crianza elevados este inconveniente se reduce, ya que se produce la hidrólisis de estos compuestos dando lugar a la aparición de ácido elágico.

Las cumarinas pueden considerarse como derivados de los ácidos cinámicos que se forman mediante esterificaciones intramoleculares. Aunque estos compuestos pueden estar en forma de heterósidos y en forma de su correspondiente aglicona, en la madera de roble fresca se encuentran mayoritariamente en la primera forma mencionada, los cuales son muy amargos. Sin embargo, durante el secado natural de la madera, se produce la hidrólisis de los heterósidos transformándose en sus correspondientes agliconas, las cuales son mucho menos amargas. Por último, la madera de roble aporta flavanoles, catequinas y procianidinas, que participan principalmente en la astringencia (Vivas, 1998).

Los compuestos volátiles que el roble aporta al vino suelen agruparse en diferentes familias químicas cuya estructura y orígenes suelen ser afines: los derivados furánicos, aldehídos fenólicos, fenoles volátiles, lactonas, heterociclos volátiles, ácido acético, etc. (Boidron *et al.*, 1988; Cutzach *et al.*, 1997; Chatonnet, 1998; Ribereau-Gayon *et al.*, 1999). Dado que esta memoria está enfocada a la fracción aromática, en un capítulo posterior se aborda de forma más detallada la descripción de cada una de estas familias.

PÉRDIDAS DE VOLUMEN A TRAVÉS DE LA MADERA

Las mermas de vino que se producen durante la crianza se pueden explicar por dos fenómenos independientes: el primero debido a los sucesivos trasiegos perdiéndose el vino contenido en las lías o sedimentos, y el segundo a causa de las evaporaciones de agua a través de las paredes de las barricas.

En los vinos olorosos, está descrito que existe una pérdida considerable de volumen durante la crianza y, por lo general, un aumento de grado alcohólico, provocando además un incremento en la concentración de los compuestos no volátiles (Pérez, 1982; Martínez de la Ossa *et al*, 1987a). El hecho de que este efecto sea más pronunciado en los vinos olorosos que en otro tipo de sherry es debido principalmente a su elevado tiempo de crianza. Estos mismos autores estiman una reducción del 30-40% del volumen inicial en vinos olorosos con 12 años de crianza. Los factores que inciden en las cuantías de las mermas son similares a los señalados para la entrada de aire durante la crianza. De todos ellos, la humedad relativa y la temperatura son los factores más importantes, si bien el primero de ellos en mayor medida. Así, valores de humedad relativa superiores al 80% reducen considerablemente las mermas de vino hasta un 2-3% anual. Por el contrario, cuando la humedad relativa es baja, las pérdidas de vino pueden ser considerables, llegando en ocasiones a valores superiores al 10%.

Como resultado de las mermas, algunos cambios que tienen lugar durante la crianza de los vinos olorosos pueden ser atribuidos al efecto de concentración, como son el aumento de alcoholes como metanol, n-propanol, n-butanol e isobutanol (Clarke y Bakker, 2004) o el incremento continuo de aminoácidos totales, principalmente de L-prolina (Botella *et al.*, 1990). Sin embargo, otros aumentos como los de la acidez volátil, glicerol y ésteres como el acetato de etilo, son superiores a los debidos al efecto de concentración.

PRECIPITACIÓN DE DIVERSAS SUSTANCIAS DEL VINO

Durante la permanencia del vino en las barricas se producen precipitaciones de sustancias de distinta naturaleza u organismos que el vino contiene en suspensión (restos de tejidos vegetales, levaduras, bacterias, etc.),

cuyo volumen depende del estado del vino antes de someterse a la crianza. Las precipitaciones también pueden deberse a la insolubilización de determinados compuestos contenidos en los vinos, tales como proteínas coaguladas por los taninos de la madera o polisacáridos insolubilizados por el alcohol, e incluso algunas sustancias pécticas. No obstante, las precipitaciones de las sales del ácido tartárico (tartrato cálcico y bitartrato potásico) son las más abundantes. La precipitación tartárica se origina debido al aumento de la concentración de potasio por mermas y por extracción de la madera (Martínez de la Ossa *et al.*, 1987b) y a la disminución de la solubilidad del bitartrato potásico en un medio con un mayor contenido en etanol.

La presencia en la bodega de estos sedimentos puede tener un efecto negativo en la calidad del vino cuando contienen microorganismos en abundancia, ya que pueden comunicar olores desagradables, aunque su presencia también puede aumentar el contenido en polisacáridos por su autólisis, con un efecto positivo para el vino. En el caso de los precipitados de tartratos, materia colorante, etc., su presencia parece ser totalmente inocua.

FORMACIÓN DE ACETALDEHÍDO

La presencia de acetaldehído en el vino es debida principalmente al metabolismo de las levaduras durante la fermentación y a la oxidación del etanol mediante un mecanismo de oxidación acoplada en el que intervienen los *orto*-difenoles y el oxígeno. El acetaldehído actúa como molécula puente favoreciendo la unión entre antocianos y flavanoles y la formación de los taninos; incluso se han descrito dímeros de antocianos unidos por una molécula de acetaldehído (Cacho *et al.*, 1995; Moreno y Peinado, 2010).

Además, la formación de acetaldehído está favorecida por la presencia de metales pesados, particularmente Fe y Mn, (Cacho *et al.*, 1995) y, condicionada por la presencia de sulfuroso libre en el vino, ya que compite con él en la reacción con las quinonas, y puede combinarse también con él posteriormente.

POLIMERIZACIÓN DE POLIFENOLES

Una de las consecuencias más significativas producidas por la oxidación de los vinos, junto con la producción de acetaldehído, es la polimerización de fenoles. Entre las principales rutas de polimerización destacan la condensación de moléculas de flavan-3-ol por medio del acetaldehído procedente de la oxidación del etanol, reacción esta última que, por otra parte, ya ha sido suficientemente estudiada en enología (Dournel, 1985; Bakker *et al.*, 1993; Fulcrand *et al.*, 1996).

Otra ruta de polimerización que es importante mencionar es la relacionada con la oxidación del ácido tartárico. Así, Fulcrand *et al.* (1997) indican que el producto de la oxidación del ácido tartárico, el ácido glioxílico, puede competir de manera importante con el acetaldehído en los procesos de policondensación de los flavan-3-ol. Además, Estrella *et al.* (1987) cuantifican cantidades apreciables de agliconas de estos fenoles en los vinos finos de Jerez, aunque, posteriormente durante el envejecimiento, los contenidos descienden. Por el contrario, no se encuentran cantidades apreciables en los vinos olorosos y amontillados, probablemente como consecuencia de las condiciones de oxidación de su crianza, que provoca un aumento de la formación de polímeros coloreados estables y donde dichas agliconas parecen jugar un papel significativo en las reacciones de condensación.

V.3 AROMAS DE LA CRIANZA OXIDATIVA

Los aromas derivados de la crianza oxidativa, y por tanto del vino oloroso, proceden principalmente de reacciones químicas como oxidaciones y esterificaciones, pero además debe tenerse en cuenta la aportación, nada despreciable, de la madera. A continuación se tratará, el comportamiento de los principales compuestos del aroma producidos durante la crianza oxidativa del vino oloroso agrupados por familias químicas.

V.3.1 COMPUESTOS CARBONÍlicos Y DERIVADOS

Como se ha comentado anteriormente, uno de los fenómenos más notables de la crianza oxidativa, y por lo tanto del vino oloroso, es la oxidación

de etanol a acetaldehído (figura 3). Este compuesto se genera mediante la oxidación química del etanol por las quinonas, procedentes, a su vez, de la oxidación de los ortodifenoles, o por reacción directa con el agua oxigenada que eventualmente se puede generar en un vino en proceso de oxidación. La presencia de Mn favorece la formación del acetaldehído y, además, metales pesados como el Fe y el Cu catalizan la combinación de éste con los compuestos fenólicos. Esto significa que mayores concentraciones de estos cationes implican mayores pérdidas de compuestos fenólicos y taninos en el vino (Wildenradt y Singleton, 1974; Cacho *et al.*, 1995). Además, como se citó anteriormente, la producción de acetaldehído está fuertemente condicionada por la presencia de sulfuroso libre en el vino, ya que éste compite con el etanol en la reacción con las quinonas adicionándose al grupo carbonilo. Dado que, además, el sulfuroso se puede combinar con el acetaldehído de la misma forma, conviene distinguir entre acetaldehído libre y combinado.

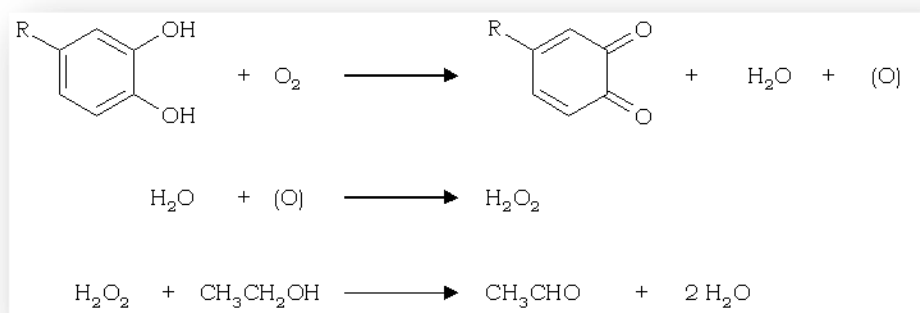


Figura 3. Formación de acetaldehído por oxidación de etanol

Desde el punto de vista organoléptico, el acetaldehído es considerado como uno de los principales responsables del aroma de un vino envejecido químicamente, y de hecho su concentración aumenta durante el periodo de almacenamiento tanto del vino como de otras bebidas alcohólicas (Casas, 1985; Nykänen, 1986; Moyano *et al.*, 2000).

Por otro lado, la combinación del acetaldehído con los alcoholes para formar acetales es considerado un proceso importante en la generación de notas aromáticas de los vinos fuertemente maderizados (Misselhorn, 1975; Baro y

Carrasco, 1977). Sin embargo, parece ser que la influencia del acetaldehído sobre los vinos oxidados ha sido sobreestimada, ya que de acuerdo con Misselhorn (1975) y Etiévant (1991), el único acetal que realmente puede contribuir al aroma del vino es el 1,1-dietoxietano, que se obtiene por condensación entre dos moléculas de etanol y una de acetaldehído. En trabajos posteriores, con vinos comerciales tipo amontillado y oloroso elaborados mediante crianza oxidativa en la D.O. Montilla-Moriles, Zea *et al.* (2001, 2008) obtienen valores de actividad odorante altos para el 1,1-dietoxietano, lo que confirmaría el carácter de potente odorante de este compuesto.

La reacción de condensación entre el acetaldehído y el glicerol al pH del vino conduce a la formación de cuatro isómeros: *cis*- y *trans*-5-hidroxi-2-metil-1,3-dioxano y *cis*- y *trans*-4-hidroximetil-2-metil-1,3-dioxolano. Estos compuestos fueron identificados por primera vez en vinos tipo fino (Muller *et al.*, 1978; Williams y Strauss, 1978) y posteriormente en vinos de Oporto (Da Silva Ferreira *et al.*, 2002). Estos autores, tras cuantificar estos cuatro isómeros, observan que sus contenidos en los vinos se correlacionan con el tiempo de envejecimiento oxidativo de los mismos ($r > 0.95$), por lo que podrían ser usados como indicadores del grado de envejecimiento. Además, la evaluación sensorial de estos cuatro acetales mediante técnicas olfatómicas (CG-O) considera al *trans*-5-hidroxi-2-metil-1,3-dioxano como el más aromático, con descriptores del tipo Oporto viejo y dulce. Además, la contribución de este compuesto al perfil aromático de estos vinos es aún más notoria a partir de los 30 años de crianza oxidativa.

El benzaldehído también aumenta su concentración durante la crianza oxidativa (Loyaux, 1981; Ferreira *et al.*, 1997; Escudero *et al.*, 2000a y b). Procede de la oxidación de la fenilalanina, cuya concentración en el vino depende a su vez de la variedad de uva. Otros compuestos carbonílicos que tienen su origen en la madera y que han sido estudiados desde antiguo son la vanillina, el siringaldehído, el coniferilaldehído, el sinapaldehído, la acetovanillona y la acetosiringona (Black *et al.*, 1953; Guymon y Crowell, 1968). Estos compuestos proceden de la hidrólisis, pirólisis u oxidación de fragmentos de lignina. Generalmente, la vanillina está presente en cantidades bajas pero es más odorante que el siringaldehído. El resto de compuestos anteriormente

mencionados muestran concentraciones aún menores, por lo que la vanillina está considerada dentro de este grupo de compuestos como la mayor contribuyente al perfil aromático del vino (Singleton, 1995).

Chatonnet y Dubourdieu (1998a) identifican en vinos tintos envejecidos durante 4-6 meses en barricas nuevas, varios aldehídos volátiles entre los que pueden mencionarse al *E*-2-nonenal, 3-octenal, *E*-2-octenal y decanal. El primero de estos compuestos se considera el responsable del desagradable olor a serrín que presentan algunos vinos. Además, estos aldehídos volátiles, resultantes de la oxidación de los ácidos grasos poliinsaturados (Fischer y Grosch, 1988), están también presentes en el brandy (Cantagrel, 1992) y en la cerveza, siendo el *E*-2-nonenal responsable de los olores a rancio (Barker *et al.*, 1983) que pueden manifestarse en estas bebidas alcohólicas. El precursor directo del *E*-2-nonenal, y de la mayoría de estos compuestos carbonílicos mencionados, es el ácido linoleico, siendo varios los mecanismos implicados en su formación, aunque parece ser que la degradación química por autooxidación es la que se da en mayor medida (Chatonnet y Dubourdieu, 1998a y b). Estos mismos autores observan que los contenidos de estos compuestos varían de acuerdo con las propiedades de la madera, y que al aumentar la intensidad del tostado de aquella disminuye acusadamente el contenido de *E*-2-nonenal, eliminando así el olor desagradable que aporta a los vinos. Finalmente, respecto de las concentraciones de los restantes aldehídos, cabe señalar que éstas suelen aumentar durante el transcurso del envejecimiento, principalmente por oxidación de los correspondientes alcoholes (Nykänen, 1986).

V.3.2 DERIVADOS FURÁNICOS

Dentro de los derivados furánicos se engloban los aldehídos furfural, 5-metilfurfural y 5-hidroximetilfurfural y el alcohol furfurílico (figura 4). Estas sustancias se generan mayoritariamente durante la etapa de tostado de la madera de roble (Chatonnet *et al.*, 1989; Sefton *et al.*, 1990; Cutzach *et al.*, 1998) y ceden al vino notas maderizadas, especiadas y a almendra tostada (Etiévant, 1991; Spillman *et al.*, 1998; Chatonnet *et al.*, 1999; Sauvageot y Feuillat, 1999; Zamora, 2003).

Son varios los factores que influyen en la concentración de estos compuestos en el vino, destacando la variedad de roble y el grado tostado de la madera. En este sentido, estudios de envejecimiento acelerado con fragmentos de roble muestran una mayor extracción de los aldehídos furánicos cuando éstos proceden de roble americano y son sometidos a un grado de tostado elevado (Rodríguez-Bencomo *et al.*, 2008).

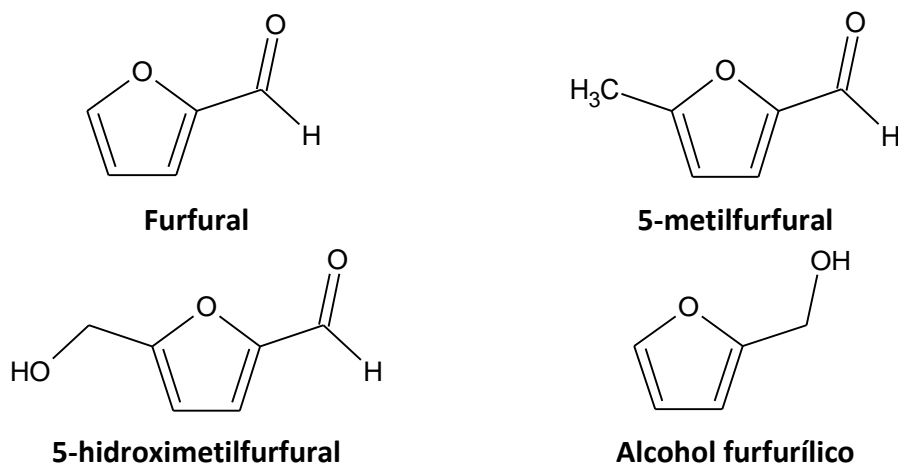


Figura 4. Principales compuestos furánicos extraídos de la madera de roble

El furfural (furan-2-carboxaldehído) proviene de la deshidratación seguida de su ciclación según la reacción de Maillard de las pentosas (arabinosa y xilosa) cuando la madera es calentada, siendo el alcohol furfurílico su producto de reducción (Boidron *et al.*, 1988). Este aldehído aumenta generalmente su concentración durante el envejecimiento oxidativo.

El 5-metilfurfural (5-metil-2-furaldehído) y 5-hidroximetilfurfural (5-hidroximetil-2-furaldehído) proceden de las hexosas y de la ramnosa de la madera utilizada durante la crianza de los vinos (Williams *et al.*, 1983; Díez *et al.*, 1985). Estos aldehídos furánicos son sustancias solubles en agua y su extracción por un medio hidroalcohólico como el vino es rápida y fácil (Chatonnet *et al.*, 1990; Angulo, 2007). Sin embargo, durante el envejecimiento tradicional en bodega y en el acelerado con virutas de madera las concentraciones encontradas de estos compuestos son pequeñas (Chatonnet *et al.*, 1992; Pérez-Coello *et al.*, 1999; Arapitsas *et al.*, 2004). No obstante, es necesario tenerlos en cuenta ya

que está demostrado que los niveles de concentración a los que se encuentran en el vino pueden potenciar el aroma de otras sustancias como las lactonas (Ancín-Azpilicueta *et al.*, 2007; Rodríguez-Bencomo *et al.*, 2008).

El alcohol furfurílico (2-furanmetanol) es el más importante de los alcoholes furánicos y se forma por reducción enzimática de su aldehído precursor durante el envejecimiento. En consecuencia, los factores relativos a la actividad enzimática, como pH y temperatura, afectan a su concentración (Pérez-Prieto *et al.*, 2002; Aznar *et al.*, 2003; Cacho, 2006). Por otra parte, y dado que este alcohol furánico puede convertirse a su correspondiente éster etílico, los vinos con tiempos cortos de envejecimiento presentarán contenidos más altos de éste que vinos con un mayor tiempo de crianza (Cacho, 2006; Ancín-Azpilicueta *et al.*, 2007).

V.3.3 ALDEHÍDOS FENÓLICOS

Se engloban en este grupo la vanillina, el siringaldehído, el coniferaldehído, el sinapaldehído, la acetovanillona y la acetosiringona. Estos compuestos se generan por la degradación térmica de la lignina durante el tostado, por extracción de los monómeros libres presentes en ésta y a través de la etanolisis de la lignina (Garde-Cerdán *et al.*, 2002). Estos aldehídos al oxidarse producen los ácidos fenólicos asociados a la lignina: ácido vanílico, ácido siringico, ácido ferúlico, ácido sinápico, etc.

La mayoría de estos compuestos son sustancias específicas de la madera por lo que prácticamente no se encuentran en el vino base, aumentando su concentración durante la crianza en botas de roble, principalmente de vanillina y siringaldehído (figura 5) (Boidron *et al.*, 1988). La concentración de la vanillina en los vinos suele ser menor que la del siringaldehído, pero es más odorante. El resto de compuestos anteriormente mencionados muestran concentraciones aún menores, por lo que la vanillina es sin duda el aldehído fenólico más importante y aporta el olor a vainilla característico de los vinos criados en bodega de madera (Singleton, 1995).

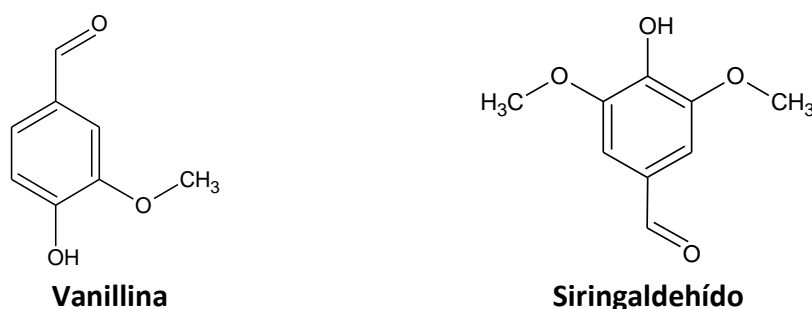


Figura 5. Principales aldehídos fenólicos extraídos de la madera

Los tratamientos realizados a la madera son esenciales para la extracción de algunos aldehídos fenólicos. En este sentido el secado y el tostado aumenta considerablemente la cantidad de vanillina, y sobre todo de siringaldehído (Spillman *et al.*, 1998; Ortigas-Heras *et al.*, 2007). Además, en cuanto a la influencia del tipo de roble, se ha observado que el siringaldehído es cedido en mayor cantidad por las barricas americanas. Sin embargo, en cuanto a la vanillina se refiere los datos son muy dispares; hay autores que indican que el roble francés cede más cantidad, mientras que otros afirman que cede menos, e incluso, los que indican que la cesión de vanillina es independiente del tipo de roble empleado (Puech, 1987; Boidron *et al.*, 1988; Miller *et al.*, 1992; Cacho, 2006).

Por último, autores como Cacho (2006) y Ancín-Azpilicueta *et al.* (2007) indican que la extracción de estos compuestos también puede estar relacionada con la actividad de ciertos microorganismos de la madera y con el grado alcohólico de la disolución o vino.

V.3.4 FENOLES VOLÁTILES

Los fenoles volátiles presentes en el vino son una amplia familia de compuestos, entre los que destacan el guayacol, el 4-metilguayacol, 4-etilguayacol, eugenol, siringol y 4-metilsiringol (figura 6) y que participan en el aroma del vino con olores muy variados (Boidron *et al.*, 1988; Chatonnet *et al.*, 1992; Zamora, 2003). Los tres primeros son los principales responsables de las notas a tostado y quemado del aroma del vino, mientras que el eugenol contribuye al carácter especiado con aromas a clavo.

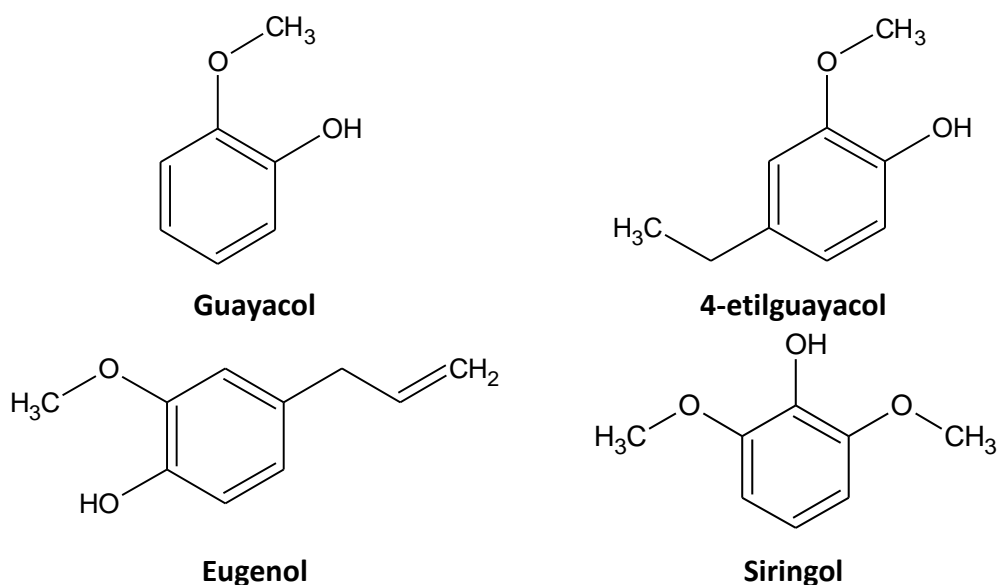


Figura 6. Principales fenoles volátiles extraídos de la madera

El siringol y el 4-metilsiringol aportan notas odorantes a humo de la madera quemada (Bayonove *et al.*, 2000; Arapitsas *et al.*, 2004). Excepto el eugenol que ha sido detectado a nivel de trazas, el resto de compuestos no se encuentran en el vino base, aumentando todos ellos sus concentraciones durante la crianza en barricas debido al aporte de la madera (Ferreira *et al.*, 1997).

El origen de estos compuestos es múltiple, por una parte proceden de la madera sin tostar o de la termólisis de la lignina durante el tostado de la madera, pero también pueden originarse mediante la descarboxilación de los ácidos fenólicos presentes en la uva y en el vino (Singleton *et al.*, 1980; Chatonnet *et al.*, 1992; Ribereau-Gayón, 2003). Así, las levaduras del género *Brattanomyces* son capaces de formar 4-etilfenol y 4-etilguayacol a partir de los ácidos *p*-cumárico y fenólico, siendo las cantidades producidas más elevadas en vinos tintos que en blancos (Bayonove *et al.*, 2000; Ortega-Heras *et al.*, 2007). Además, los fenoles volátiles también pueden proceder del humo del fuego usado durante el proceso de tostado (Sefton *et al.*, 1990).

Un factor que parece influir en la concentración de fenoles volátiles en el vino es el origen del roble. Así, autores como Singleton (1995), Fernández de Simón *et al.* (2003) y Martínez *et al.* (2006), encuentran en los vinos envejecidos en barricas de roble americano contenidos superiores a los envejecidos en roble de procedencia europea. Además, la concentración de estos fenoles en el vino está relacionada con el grado de tostado, observándose, en líneas generales, un aumento de la misma a medida que aumenta el grado de éste. La influencia del tostado es tal, que algunos autores (Pérez-Prieto *et al.*, 2003) utilizan la concentración de algunos fenoles volátiles como indicador del grado de tostado de la madera. Un caso particular es el de los isómeros *cis* y *trans* del isoeugenol, ya que mientras la forma *trans* es detectada en madera de roble sin tostar y tostada, la forma *cis* únicamente ha sido cuantificada en extractos de madera de roble tostado (Guchu *et al.*, 2006; Díaz-Maroto *et al.*, 2008).

Por otra parte, si la crianza del vino se realiza de forma acelerada mediante la adición de virutas de madera, la forma de éstas es otro factor que influye en la extracción de los fenoles volátiles. Así, el guayacol se extrae mejor cuanto mayor sea el tamaño de los chips utilizados durante el envejecimiento del vino, llegando incluso a duplicarse los contenidos (Arapitsas *et al.*, 2004).

Por otra parte, los 4-vinil derivados proceden fundamentalmente de la madera, destacando por su importante contribución al aroma el 4-vinilguayacol (Etiévant, 1991) con aromas especiados, principalmente a clavo. Durante el envejecimiento oxidativo del vino este fenol puede desaparecer, probablemente debido a la formación de sus correspondientes etoxietilfenoles (Ferreira *et al.*, 1997).

Análisis realizados durante el envejecimiento de vinos finos, amontillados y olorosos por García y García (2002) observan un mayor contenido en fenoles de bajo peso molecular en vinos sometidos a crianza oxidativa, con la excepción de derivados esterificados que presentan una mayor concentración en vinos criados en condiciones no oxidantes. Asimismo, Zea *et al.* (2001) encuentran que es posible distinguir a los vinos sherry tipo oloroso de los tipos fino y amontillado de acuerdo a los contenidos en fenoles volátiles.

Por último, Moreno (2005) encuentra que el 4-etilguayacol y el eugenol disminuyen su concentración a lo largo de la crianza tradicional del vino oloroso, mientras que el metileugenol y el 4-etilfenol presentan altibajos durante todo el envejecimiento con concentraciones que no superan su umbral de percepción.

V.3.5 LACTONAS

En esta familia de compuestos químicos se pueden distinguir los que son extraídos de la madera y los que se producen durante el envejecimiento del vino sin la influencia del barril. Dentro del primer grupo se incluyen los dos isómeros (*cis* y *trans*) de la β -metil- γ -octalactona, también llamadas lactonas del “roble” o lactonas del “whisky”, y dentro del segundo destacan la sotolona y la solerona.

Durante la crianza en madera, el vino se enriquece regularmente en β -metil- γ -octalactonas (Chatonnet *et al.*, 1990), compuestos cuyo origen parece estar relacionado con la degradación térmica de los lípidos de la madera y que presentan un olor característico a nuez de coco y a madera (Pérez-Coello *et al.*, 1999; Pollnitz *et al.*, 1999). Aunque también están asociadas con vinos que presentan un aroma intenso a vainilla (Sauvageot y Feuillat, 1999). Estas lactonas suelen presentar en el vino concentraciones superiores a su umbral de percepción, si bien la relación isomérica evoluciona con el tiempo a favor del isómero *cis* que es más odorante, alrededor de 5 veces más que el isómero *trans* (Chatonnet *et al.*, 1990). Los contenidos de estas lactonas y la relación entre sus estereoisómeros varía dependiendo del origen de la madera y del grado de tostado, siendo generalmente los vinos envejecidos en roble americano y con tostado alto los que presentan mayores niveles de esta lactona, principalmente del isómero *cis* (Chatonnet, 1995; Singleton, 1995; Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006; Ortega-Heras *et al.*, 2007).

El papel que juega la sotolona (figura 7) en el aroma de los vinos sometidos a crianza oxidativa no está totalmente definido, sin embargo, los datos que existen en la literatura indican que su contribución puede ser sustancial. En este sentido, una concentración relativamente alta de sotolona participa decisivamente en el perfil aromático de los vinos elaborados mediante este envejecimiento (Ferreira *et al.*, 2003), ya que su umbral de percepción es

muy bajo. Además, por análisis sensorial, se ha demostrado el impacto que la sotolona tiene sobre el típico aroma asociado por los consumidores a vinos viejos de Oporto. La concentración de esta lactona aumenta durante el envejecimiento en condiciones oxidantes (Cutzach *et al.*, 1999b), debido a la condensación del ácido α -cetobutírico con el acetaldehído resultante de la oxidación del etanol.

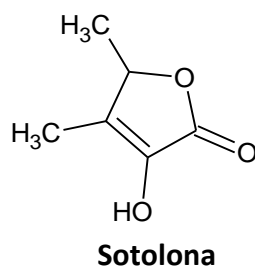


Figura 7. Estructura de la sotolona

La cuantificación de este compuesto en los vinos de Oporto y de Madeira (Cámara *et al.*, 2006) muestra claramente la alta dependencia entre los contenidos en sotolona y el tiempo de envejecimiento. Sin embargo, el elevado coeficiente de correlación observado entre el 5-hidroximetilfurfural y la sotolona sugiere que diferentes mecanismos, relacionados con la degradación de azúcares, podrían también influir en la constante de formación de la sotolona (Ferreira *et al.*, 2003).

Las lactonas como γ -butirolactona y pantolactona (figura 8) también han sido detectadas en vinos sometidos a crianza oxidativa, si bien éstas no parecen intervenir de forma activa en su perfil aromático, ya que las dos poseen elevados umbrales de percepción (100 y 500 mg/L respectivamente) (Moreno, 2005).

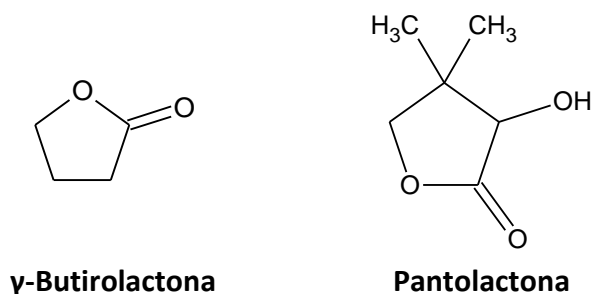


Figura 8. Estructura de la γ -butirolactona y pantolactona

V.3.6 TERPENOS

Los vinos sherry sometidos a crianza oxidativa presentan, generalmente, una concentración baja de terpenos (figura 9), siendo identificados β -citronelol, E-nerolidol y linalol (Zea *et al.*, 2001). Además, de todos ellos solamente el linalol parece contribuir directamente al aroma de estos vinos con contenidos superiores a su umbral (Moreno, 2005).

La oxidación de los monoterpenos es un fenómeno muy frecuente en el transcurso del almacenamiento de los vinos blancos. Entre los principales cambios que se detectan destaca un descenso en los contenidos de linalol, geraniol, nerol y citronelol lo que se correlaciona con una disminución de las notas florales y afrutadas. Por el contrario, se observan aumentos de los óxidos del linalol, nerol, hotrienol, hidroxilinalol e hidroxicitronelol (Loyaux, 1981; Di Stefano y Castino, 1984; Rapp y Mandery, 1986; Chisholm *et al.*, 1995; De La Presa-Owens y Noble, 1997). Sin embargo, estudios realizados con vinos almacenados en atmósfera de oxígeno indican que las variaciones de los contenidos con el tiempo de cada uno de los terpenos, está íntimamente relacionado con la variedad de uva utilizada (Usseglio-Tomasset y Di Stefano, 1980; Escudero, 1996; Ferreira *et al.*, 1997).

Por otro lado, ciertos compuestos terpénicos y derivados, como linalol y sus derivados β -terpineol, β -ionona y β -damascenona han sido identificados en diversas maderas de roble consiguiéndose un enriquecimiento del vino en estas sustancias, principalmente cuando el roble utilizado es de origen francés (Sefton *et al.*, 1990).

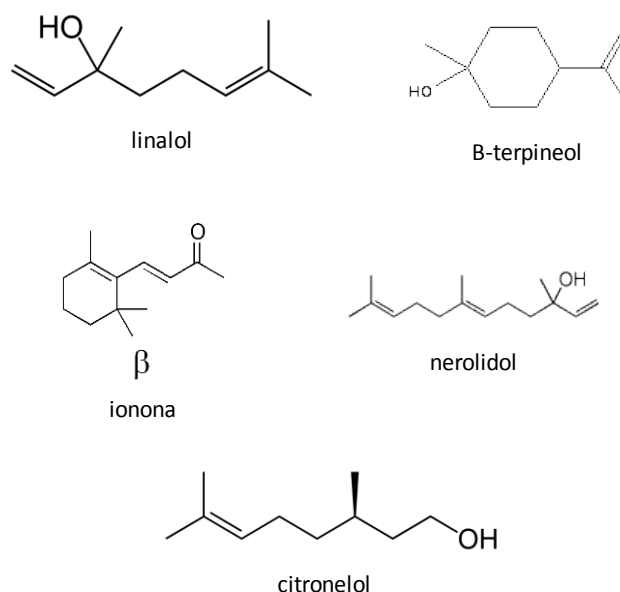


Figura 9. Estructura de algunos terpenos

V.3.7 ALCOHOLES SUPERIORES

Dentro de esta familia química se debe distinguir entre los alcoholes superiores mayoritarios, que se presentan en los vinos en concentraciones superiores a 10 mg/L, y que son los alcoholes isoamílicos, isobutanol, 1-propanol y 2-feniletanol, y los alcoholes minoritarios cuya concentración en el vino es inferior y que son el 1- y 2- butanol, 1-pentanol, 3- y 4-metil-1-pentanol, 1-hexanol, Z-3-hexenol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-decanol y alcohol bencílico, entre otros. De todos ellos, únicamente unos pocos presentan actividad odorante (Moreno, 2005), aunque, por regla general, a determinadas concentraciones la mayoría de ellos son considerados como indeseables ya que su aroma es desagradable y hace perder finura al vino.

La formación de los alcoholes superiores está ligada al metabolismo de los aminoácidos, y por ello, fuertemente influenciada por la fuente nitrogenada del mosto (Schulthess y Ettlinger, 1978) y por la cepa de levadura que realiza la fermentación alcohólica. Dos rutas metabólicas conducen a su biosíntesis, por una parte la vía catabólica de los aminoácidos por descarboxilación y posterior

reducción de los α -cetoácidos obtenidos por transaminación (mecanismo de Ehrlich), y por otra parte, a partir también de los α -cetoácidos correspondientes, pero formados a través de la degradación de los azúcares (Nykänen, 1986).

La cantidad de alcoholes existentes en un vino tiende a disminuir cuando éste es sometido a un proceso largo de envejecimiento, sobre todo si se produce en barrica, debido al predominio de las reacciones de oxidación (Onishi *et al.*, 1977; Litchev, 1989), destacando la transformación del etanol a acetaldehído. Sin embargo, Etiévant (1991) indica que la concentración de ciertos alcoholes superiores (isobutanol, hexanol y 2-feniletanol) se mantiene constante e incluso aumenta a lo largo del envejecimiento. En el caso del 2-feniletanol, Simpson (1978) observa un incremento con el envejecimiento acelerado de los vinos, y sugiere que puede ser debido a la desaminación oxidativa de la fenilalanina. También es posible que aumente por la hidrólisis de su precursor, ya que en la uva el 2-feniletanol se encuentra combinado glicosídicamente. Por el contrario, Marais y Pool (1980) observan un descenso en las concentraciones de este alcohol y de los alcoholes isoamílicos, y un aumento de isobutanol y de hexanol.

No obstante, Ferreira *et al.* (1997) estudiando los cambios en el perfil aromático de vinos saturados en oxígeno, no observan que los contenidos en alcoholes se afecten en gran medida por la oxidación, lo que significa que su transformación a aldehídos solamente tiene lugar en una pequeña proporción. En cualquier caso, la oxidación de estos compuestos tiene lugar junto con equilibrios de esterificación e hidrólisis dependiendo, por tanto, su evolución de muchos otros factores (Profumo *et al.*, 1988).

V.3.8 ÉSTERES

El principal origen de los ésteres en el vino, al igual que en el caso de los alcoholes y ácidos grasos, es el metabolismo de la levadura durante la fermentación alcohólica, aunque algunos ya aparecen en las uvas, pudiendo ser parcialmente cedidos al mosto durante el prensado (Maarse y Visscher, 1989). Los ésteres etílicos de los ácidos orgánicos de cadena corta, los acetatos de alcoholes superiores y los ésteres etílicos de los ácidos grasos son los más representativos.

En un medio como es el vino, con un contenido en agua bastante alto, la hidrólisis de ésteres está generalmente favorecida, fenómeno que es observado en pequeña extensión a medida que pasa el tiempo de crianza (Ramey y Ough, 1980). Sin embargo, en los vinos sometidos a crianza oxidativa y debido a su alto contenido en etanol, adquiere particular importancia la formación de ésteres etílicos. En este sentido, Martínez de la Ossa *et al.* (1987a) y Williams (1989) observan incrementos de acetato de etilo, lactato de etilo y succinato de mono y dietilo durante la crianza oxidativa. Conclusiones similares obtienen Zea *et al.* (2001) quienes, comparando la fracción aromática de vinos tipo sherry envejecidos mediante crianza biológica y oxidativa, obtienen concentraciones de ésteres etílicos más elevadas en vinos sometidos a envejecimiento químico. No obstante, hay que tener en cuenta que en estas reacciones la temperatura de conservación más elevada y, sobre todo, el tiempo más prolongado de la crianza oxidativa que de la biológica, junto con el efecto de concentración por mermas, juegan un papel esencial.

Junto con los ésteres etílicos antes mencionados también aumentan los contenidos en butanoato de etilo, butanoato de metilo, isobutanoato de etilo, hexanoato de etilo y octanoato de etilo. Adicionalmente, también se ha observado que el acetato de isoamilo y el 2-furoato de etilo presentan una evolución con altibajos durante todo el proceso de envejecimiento (Moreno, 2005). Asimismo, en vinos de Madeira se ha encontrado que los ésteres etílicos procedentes de ácidos dipróticos (succinato de monoetilo y succinato de dietilo) aumentan significativamente su concentración con el tiempo de envejecimiento (Cámara *et al.*, 2006).

Desde el punto de vista olfativo, los ésteres presentan aromas generalmente agradables frutales (piña, pera, plátano, melón, fresa, etc.), florales (lavanda, rosa, etc.) y balsámicos. Poseen un umbral de percepción relativamente bajo, por ello pueden contribuir positivamente al aroma de los vinos sometidos a crianza oxidativa (Clarke y Bakker, 2004; Moreno, 2005).

V.3.9 ÁCIDOS GRASOS

Los ácidos grasos presentes en el vino son generalmente de cadena corta (C_2 a C_{10}), ya que son los únicos que pueden atravesar la membrana plasmática de la levadura (Torrès-Allègre, 1982). Derivan del acil S-coenzima A del cual proceden por hidrólisis, siendo las condiciones de fermentación y la raza de levadura determinantes para la producción de los ácidos grasos en los vinos (Shinohara, 1984 y 1986; Nykänen, 1986; Herraiz *et al.*, 1991). En general, estos compuestos son considerados desfavorables ya que están asociados a olores que recuerdan a rancio, sudor o agrio, no obstante son necesarios para el buen equilibrio del aroma fermentativo en su conjunto (Etiévant, 1991). En este sentido, Shinohara (1985) sugiere una contribución positiva de los ácidos C_6 , C_8 y C_{10} al conjunto del aroma cuando se encuentran a concentraciones de entre 4-10 mg/L, mientras que el efecto es contrario (olores desagradables) a concentraciones superiores a 20 mg/L.

Durante la crianza oxidativa en botas de roble, autores como Singleton (1995) apuntan que el contenido en ácidos orgánicos aumenta generalmente. De todos los compuestos de esta familia química, el ácido acético es el que presenta un mayor aumento en su concentración, tanto en vinos como en licores envejecidos en madera bajo condiciones oxidantes. La mayor proporción de ácido acético surge de la oxidación del etanol, vía acetaldehído, por el peróxido de hidrógeno producido por los fenoles al oxidarse (Wildenradt y Singleton, 1974; Tulyathan *et al.*, 1989), mientras que el resto proviene de la extracción de la madera (Nishimura *et al.*, 1983).

Por el contrario, los ácidos 3-metilbutanoico, isobutanoico, butanoico, hexanoico, octanoico, nonanoico, decanoico y laúrico disminuyen ligeramente sus contenidos a lo largo del envejecimiento. Dado que estos compuestos presentan aromas desagradables a rancio, queso, etc., su disminución debe considerarse positiva para el perfil aromático de los vinos olorosos. No obstante, durante la crianza oxidativa tradicional los contenidos encontrados en la bibliografía son inferiores a su umbral de percepción, no presentando por tanto actividad odorante en los vinos.

V.3.10 COMPUESTOS AZUFRADOS

Dentro de esta familia se encuentran los compuestos que poseen un grupo tiol o mercaptano, los mono y polisulfuros y los tioléster. Estas funciones azufradas comunican olores generalmente intensos y considerados organolépticamente negativos. Sin embargo, cuando el peso molecular aumenta, el efecto del grupo funcional sobre la percepción de la calidad y de la intensidad del olor disminuye, debido a la geometría de la molécula o de otro grupo funcional. Así, estos compuestos se clasifican en dos grupos, los de bajo peso molecular y los de alto peso molecular. Para los primeros, el grupo funcional azufrado es predominante sobre el olor, estando implicados en los defectos del aroma por sus olores a “cerrado” o a huevo podrido (Park *et al.*, 1994), mientras que para los segundos, la participación en el aroma es más compleja.

Los compuestos de bajo peso molecular son, por una parte, el sulfuro de hidrógeno, el dióxido de azufre, el sulfuro de carbonilo y el disulfuro de carbono, y por otra parte, los metil y etilmercaptanos, así como sus tioacetatos, sulfuros y disulfuros correspondientes. Al final de la fermentación, estos compuestos se presentan en los vinos en concentraciones por debajo de sus umbrales de percepción, de forma que su participación directa en el aroma del vino no se considera negativa (Lavigne *et al.*, 1993; Park *et al.*, 1994). Sin embargo, algunos factores como la cepa de levadura, la temperatura de fermentación, la turbidez del mosto, sus contenidos en sulfatos y sulfitos, residuos de productos fitosanitarios, etc., pueden aumentar los contenidos de estos compuestos azufrados y superar sus umbrales de percepción, produciendo defectos del aroma (Rauhut y Kürbel, 1994 y 1996).

De los compuestos de alto peso molecular el más importante es el metionol, producido por la levadura a partir de la metionina por desaminación y posterior descarboxilación (reacción de Ehrlich) y cuyos contenidos pueden alcanzar y sobrepasar 1 mg/L (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000b). Otro compuesto cuya concentración suele ser próxima a su umbral de percepción y que puede influir directamente en el aroma del vino es el 2-mercaptoetanol, producido por las levaduras a partir de la cisteína (Rapp *et al.*, 1985).

Otros autores como Mestres *et al.* (2000) dividen a estos compuestos de acuerdo con su volatilidad en dos categorías: los muy volátiles (punto de ebullición inferior a 90 °C) y los poco volátiles (punto de ebullición por encima de 90 °C). Generalmente, los que pertenecen al primer grupo, como etanotioles, metanotioles, etc., cuando presentan concentraciones superiores a su umbral de percepción tienen un impacto negativo sobre el perfil aromático del vino. Sin embargo, hay compuestos dentro de este primer grupo, como el sulfuro de dimetilo, que puede contribuir positivamente al bouquet de algunos vinos envejecidos oxidativamente (De Mora *et al.*, 1987). Autores como Anocibar, (1998) y Mestres *et al.* (2000) describen aromáticamente a este compuesto en términos como “maíz”, “melaza” o “espárrago” y otros como “membrillo” o “trufa” cuando la concentración en los vinos está próxima a su umbral de percepción, mientras que a altas concentraciones los aromas se relacionan con notas del tipo “metálico”. En este sentido, Da Silva Ferreira *et al.* (2003a) encuentran en los vinos de Oporto notas aromáticas del tipo membrillo, trufa y metálico que pueden ser atribuidas a la presencia de este sulfuro. Además, estos mismos autores concluyen que este compuesto se forma preferentemente en presencia de oxígeno.

El metionol (3-metiltio-1-propanol), presenta un olor característico a coliflor cuando la concentración en los vinos está por encima de su umbral de percepción (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2000b). La presencia de este compuesto en los vinos parece estar muy relacionada con el tipo de crianza al que ha sido sometido. Así, los trabajos de Zea *et al.* (2001) concluyen que es posible distinguir entre vinos elaborados mediante crianza biológica y oxidativa en base a los contenidos en metionol, que son más elevados en los vinos envejecidos químicamente. Finalmente, Moreno (2005) encuentra que la concentración de este compuesto disminuye con el tiempo de crianza oxidativa.

MATERIAL Y MÉTODOS



I MATERIAL EXPERIMENTAL Y DISEÑO DE LAS EXPERIENCIAS

I.1 MATERIAL EXPERIMENTAL

El material experimental utilizado para realizar las experiencias de la presente memoria y que se describen a continuación fueron virutas de madera, vino sintético y vino sherry tipo oloroso.

Las virutas de madera utilizadas para la realización de las experiencias de maceración, tanto en disolución hidroalcohólica (vino sintético) como en vino sherry tipo oloroso, han sido de roble americano (*Quercus alba*), suministradas por Anatríde Ibérica, S.L (Zaragoza, España). Los dos tipos de virutas ensayados fueron escamas (o chips) y cubos, ambos con tostado medio (las características del proceso de tostado están protegidas por secreto industrial).



(a)



(b)

Figura 10. Virutas de madera de roble americano: (a) escamas y (b) cubos

Las escamas empleadas se pueden describir como fragmentos no uniformes con unas medidas aproximadas de 1 cm × 1.5 cm × 0.2 cm de tamaño y un peso medio de 0.158 g. Mientras que los cubos fueron piezas de aproximadamente 1 cm³ y un peso medio de 1 g (figura 10).

Los procesos de maceración se llevaron a cabo en vino sintético y en vino oloroso (figura 11). El vino sintético consistió en una disolución hidroalcohólica

con un contenido de etanol del 18% v/v, similar al vino oloroso, pH ajustado hasta 3.3 con ácido tartárico y sulfuroso en una concentración de 120 mg/L.



Figura 11. *Vino sintético y vino oloroso base*

El vino base oloroso empleado presentó las siguientes características generales: 18% v/v de etanol, pH de 3.1 y 147 mg/L de sulfuroso. Este vino, procedente de una bodega de la D.O. Montilla-Moriles, es el destinado industrialmente a la elaboración de vino oloroso envejecido en botas de roble mediante el sistema tradicional de criaderas y solera.

I.2 DISEÑO DE LAS EXPERIENCIAS

Los ensayos de maceración con virutas de madera de tostado medio, dos formas distintas (escamas y cubos) y dos concentraciones (4 y 8 g/L) se realizaron por triplicado en matraces balón de fondo plano de 1 L de capacidad. En un primer experimento los matraces se llenaron hasta un volumen de 500 mL con vino sintético, se taparon con algodón hidrófobo y papel de parafina y se introdujeron en un baño termostatzado a temperatura constante de 25 °C y agitación diaria. La toma de muestra se realizó a los 2, 15, 30, 90 y 180 días de iniciadas las experiencias.

El segundo experimento se llevó a cabo en las mismas condiciones de trabajo que el anterior pero empleando 500 mL de vino oloroso base. Como testigo se utilizó vino oloroso base sin virutas, el cual se mantuvo también a

temperatura constante de 25 °C. La toma de muestra se realizó a los 15, 30, 90 y 180 días de iniciadas las experiencias.

Al objeto de mantener constante la concentración de virutas de roble respecto al volumen de muestra durante todo el estudio, para cada uno de los puntos de toma de muestra anteriormente indicados, se preparó un triplicado específico. A continuación se muestra un esquema del procedimiento empleado (figura 12).

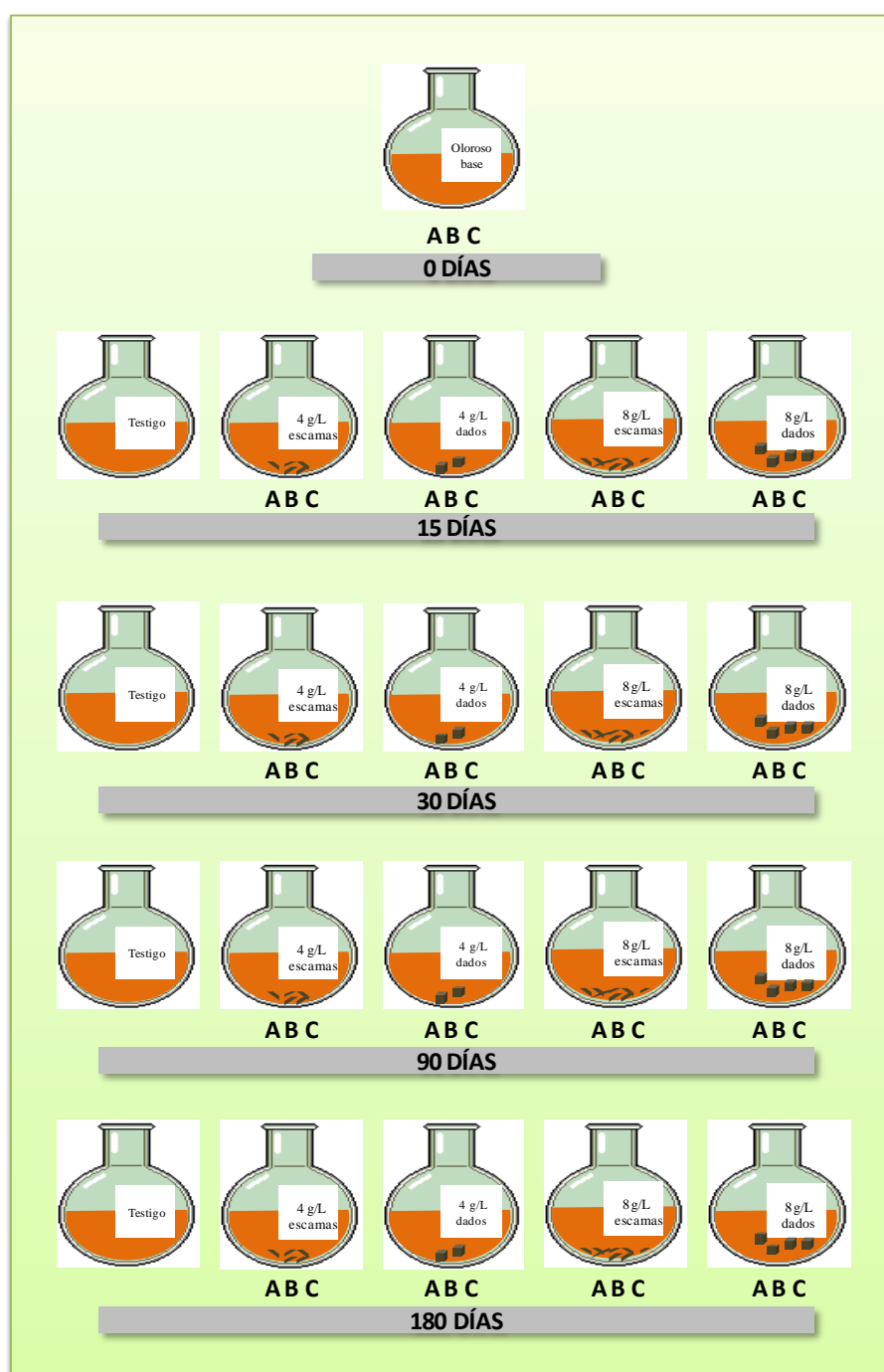


Figura 12. Esquema del proceso de maceración con virutas de roble

II MÉTODOS ANALÍTICOS

II.1 DETERMINACIONES ENOLÓGICAS GENERALES

II.1.1 pH

La determinación del pH se realizó por medida directa, usando un pH-metro digital Crison GLP 21, ajustado con tampones de pH 7.02 y de pH 4.00 a temperatura ambiente.

II.1.2 ACIDEZ TITULABLE

La acidez titulable, considerada como la suma de los ácidos libres del vino, al que previamente se le elimina el CO₂ mediante vacío parcial, se determinó por valoración directa de 20 mL de vino con NaOH 0.1 N hasta pH=7, según las normas de la Comunidad Europea (1990).

II.1.3 ACIDEZ VOLÁTIL

La acidez volátil se define como el conjunto de ácidos de cadena corta que se encuentran en el vino, excluyendo los ácidos láctico, succínico, carbónico y el anhídrido sulfuroso, tanto en su forma libre como combinada. La determinación se realiza por arrastre con vapor de agua de los ácidos volátiles, rectificación de los vapores y posterior valoración del destilado con NaOH 0.1 N y fenolftaleína como indicador. A la acidez del destilado hay que restar el SO₂ arrastrado. Para calcular esta fracción se acidifica el medio con HCl valorándose después con yodo 0.01 N, utilizando almidón como indicador, mientras que para cuantificar el sulfuroso combinado con el acetaldehído se añadió al mismo medio una disolución saturada de bórax hasta el cambio de color y posteriormente se valoró con yodo 0.01 N (C.E., 1990).

II.1.4 ETANOL

Para la cuantificación del etanol se utilizó el método propuesto por Crowell y Ough (1979), que se basa en una oxidación con dicromato potásico del etanol del vino, aislado previamente por arrastre con vapor de agua. Para ello, una muestra de 5 mL de vino se introduce en un tubo barbotador, destilando con

corriente de vapor de agua hasta obtener unos 60-70 mL recogidos en un matraz aforado de 100 mL, que se encuentra sumergido en una mezcla de agua-hielo. Una vez equilibrada la temperatura a 20 °C se enrasa el matraz, se vierten 2 mL del destilado en un tubo de ensayo de cierre hermético y se añaden 10 mL de una disolución de dicromato potásico (34 g/L). La reacción transcurre durante 20 minutos en un baño de agua termostatizado a 60 °C, después se enfría hasta 20 °C y se mide la absorbancia a 600 nm frente a un blanco preparado de igual forma. Los cálculos se efectúan mediante una recta de calibrado obtenida a partir de patrones de etanol de 8, 10, 12, 14, 16 y 18% v/v. La recta de calibrado obtenida fue:

$$\text{EtOH (\% v/v)} = 17,52 \times \text{Abs} - 0,1551; r = 0,9991$$

II.1.5 AZÚCARES REDUCTORES

El método utilizado para la cuantificación de los azúcares reductores (glucosa y fructosa, principalmente) fue el de Luff-Schoorl (C.E., 1990), que se fundamenta en la reducción por aquellos del Cu^{2+} contenido en una disolución alcalina. El proceso parte de 10 mL de una muestra de vino, que no contenga más de 63 mg de azúcares reductores, defecada mediante los reactivos Carretz I y Carretz II (disoluciones de ferrocianuro potásico y sulfato de cinc, respectivamente) a la que se añaden 25 mL de reactivo de Luff-Schoorl (disolución cúprico-alcalina). Después de 10 minutos de ebullición a reflujo se enfría a temperatura ambiente teniendo cuidado de no agitar para evitar la oxidación del precipitado de Cu_2O formado. Se añaden 10 mL de KI al 30% y 25 mL de H_2SO_4 6 N para reducir el exceso de Cu^{2+} , valorándose el I_2 formado con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N, usando almidón como indicador. La cuantificación se realizó mediante el uso de tablas que indican los mg de azúcares que corresponden a la diferencia del volumen de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ consumido por un blanco y por la muestra.

II.2 MEDIDAS DEL COLOR

La determinación de la densidad óptica se realizó mediante un barrido espectrofotométrico entre 380 nm y 780 nm en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25 (figura 13), previa filtración de la muestra por papel HA-0.45 μm (Millipore). Este barrido que incluye todo el rango del espectro visible, con 81 medidas, a intervalos de 5 nm, utiliza en los cálculos el observador estandarizado CIE64, de 10° de campo visual y el iluminante D65 (Negueruela *et al.*, 2001). Las medidas espectrofotométricas se efectuaron empleando cubetas de cuarzo de 10 mm de paso de luz y el software utilizado fue Colvin v. 1.00.04 (Perkin Elmer).

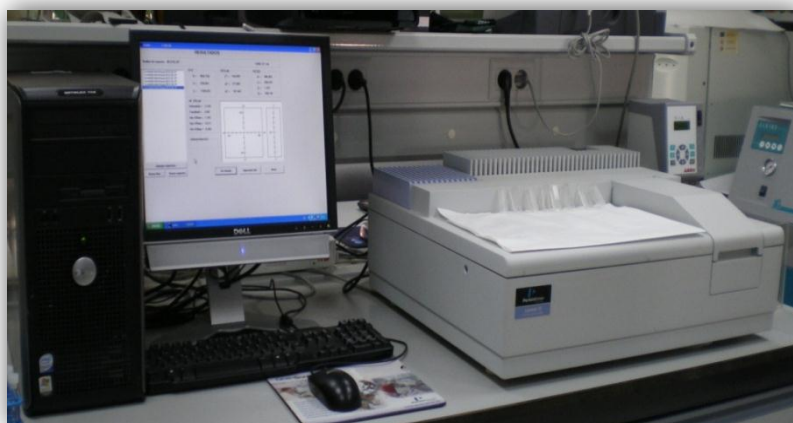


Figura 13. Espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25

Las características cromáticas de los vinos sintéticos ó vinos olorosos obtenidos de las experiencias de maceración con virutas se evaluaron mediante los parámetros de Glories (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1980; Glories, 1984; Ribéreau-Gayon, 1998; Zamora, 2003) y mediante las coordenadas del espacio CIELAB (C.I.E., 2004; Chaves *et al.*, 2007).

II.3 IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL AROMA

Las técnicas utilizadas para la identificación y cuantificación de los compuestos del aroma fueron espectrometría de masas (EM) y cromatografía de

gases con columna capilar (CG). Antes de proceder a la inyección en el cromatógrafo de gases, es necesario una primera etapa de extracción líquido-líquido y una posterior concentración de los extractos. Todas estas etapas fueron optimizadas previamente para vinos Sherry con envejecimiento oxidativo (Chaves *et al.*, 2007).

II.3.1 EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO EN CONTINUO

La extracción líquido-líquido presenta como ventaja una menor manipulación de la muestra y la obtención de extractos más ricos en los compuestos de interés. El disolvente utilizado para la extracción fue FC_3C (freón-11 con un 99% pureza, Sigma-Aldrich, España) usado por varios autores, y que presenta como principales ventajas su escasa reactividad y baja selectividad extractiva, lo que permite extraer un amplio rango de familias de compuestos (Cutzach *et al.*, 1998; Miklósy *et al.*, 2000; Fan y Qian, 2006; Chaves *et al.*, 2007).

La metodología de trabajo que se siguió fue la siguiente: a una muestra



de 100 mL de vino sintético o vino oloroso corregida hasta pH 3.5 con una disolución de NaOH 0.1 N, se le añaden 10 mL de una disolución saturada de NaCl y 5 mL de una disolución de patrón interno, preparada disolviendo 30 mg de octanol-2 en 1 L de una disolución de etanol al 15% v/v. A continuación en un matraz balón de fondo plano de

250 mL de capacidad se colocan 100 mL de freón-11 recientemente destilado y se conecta al extractor líquido-líquido para disolventes más densos que la solución a extraer. Seguidamente, se añade por la parte superior la muestra y el matraz se sumerge en un baño de agua termostatizado a 30 °C. Por último, el cuerpo del extractor se conecta a un refrigerante por el que circula, en circuito cerrado, agua a una temperatura de 6 °C procedente de una unidad de frío. Transcurridas 24 horas de extracción en continuo se toma el extracto de freón, situado tanto en el matraz como en el cuerpo del extractor, el cual contiene los

compuestos del aroma a determinar. Seguidamente, este extracto se filtra sobre Na_2SO_4 anhidro soportado sobre lana de vidrio con la finalidad de retener cualquier resto de agua que hubiera podido pasar durante el proceso, la cual produciría problemas invirtiendo el reparto de la extracción, sobre todo en la fase de concentración.

II.3.2 CONCENTRACIÓN DEL EXTRACTO



Posteriormente a la extracción, es necesario concentrar el extracto hasta un volumen de 0.1-0.2 mL, procurando a la vez la mínima pérdida de compuestos aromáticos por evaporación. Para ello se utilizó un microconcentrador tipo Kuderna-Danish, conectado a una columna de rectificación por la que circula agua a 24 °C, cuyo tubo de concentración se sumergió en un baño de agua termostatzado a 30 °C. Para evitar salidas de freón-11 a la atmósfera, la columna de rectificación se acopla mediante un codo de vidrio a un refrigerante con agua a una temperatura de 6 °C, recuperándose de esta manera el

extractante utilizado durante el proceso.

II.3.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL AROMA

La identificación de los compuestos aromáticos extraídos durante el proceso de maceración con virutas de madera se realizó utilizando un Hewlett-Packard Mass Spectrometer acoplado a un CG 6890 Series equipado con una columna capilar de sílice fundida CP-Wax-57CB de 60 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.4 μm de revestimiento (figura 14).



Figura 14. CG-EM Hewlett-Packard 6890 Series

Los espectros de masas se obtuvieron mediante el método SCAN que consiste en registrar todos y cada uno de los iones en los que se fragmenta cada molécula, y cuyas relaciones m/z están comprendidas entre unos valores dados inicialmente. Finalmente, el espectro de masas de cada compuesto se comparó con los de la librería “Willey” de espectros de masa mediante el software “Chem Stations 1996”. Las condiciones cromatográficas utilizadas se muestran a continuación:

VARIABLES	CONDICIONES
Volumen de inyección	3 μL
Temperatura inyector	275 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura interfase	280 $^{\circ}\text{C}$
Gas portador	Helio (0.9 mL min^{-1})
Relación split	1:30
Voltaje detector	$1690 \pm 200 \text{ mV}$ (modo “relative”)
Programa de temperatura	$40^{\circ}\text{C}; 10'$ $\nearrow 1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ $180^{\circ}\text{C}; 55'$


II.3.4 CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS DEL AROMA

Para la cuantificación de los compuestos del aroma se utilizó un cromatógrafo de gases modelo Hewlett-Packard 5890 Series II (figura 15), provisto de una columna capilar de sílice fundida HP-INNOWax de 60 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y con un espesor de revestimiento de 0.25 μm . La cuantificación de los compuestos del aroma analizados se realizó utilizando factores de respuesta cromatográficos, calculados para cada compuesto en relación al patrón interno (octanol-2) a partir de disoluciones estándar de productos comerciales suministrados por Sigma-Aldrich (Alemania) y con una pureza superior al 95%. Las disoluciones patrones fueron procesadas de la misma forma y con las mismas condiciones cromatográficas que las muestras.



Figura 15.CG Hewlett-Packard 5890 Series II

Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron:

VARIABLES	CONDICIONES
Volumen de inyección	3 μL
Temperatura inyector	275 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura detector	300 $^{\circ}\text{C}$
Gas portador	Helio (9 psi)
Relación split	1:30
Gas auxiliar	Helio (30 mL min^{-1})
Caudal de aire	300 mL min^{-1}
Caudal de hidrógeno	30 mL min^{-1}
Programa de temperatura	 <p>45 $^{\circ}\text{C}$; 5' $\xrightarrow{1^{\circ}\text{C min}^{-1}}$ 185 $^{\circ}\text{C}$; 55'</p>

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS EXPERIENCIAS CON VINO SINTÉTICO



I EVOLUCIÓN DEL COLOR DURANTE LA MACERACIÓN DE VIRUTAS DE ROBLE EN VINO SINTÉTICO

Una de las características que marcan en gran medida la calidad de un vino es el color ya que, además de ser el primer atributo observado en la degustación, a través del mismo y en sus aspectos de intensidad y tonalidad se recibe información de los posibles defectos y virtudes de un vino, de su edad y de su evolución en el tiempo, contribuyendo todo ello a decidir sobre su aceptación o rechazo (Peynaud, 1987).

Por otra parte, como se ha indicado en el capítulo introductorio, la adición de virutas de roble parece tener un alto potencial como técnica complementaria o alternativa a la crianza en barrica, ya que permite un dominio técnico y preciso del enmaderado de los vinos (Del Álamo y Nevares, 2006; Del Álamo *et al.*, 2008; Rodríguez-Bencomo *et al.*, 2008). Sin embargo, son muchos los factores que influyen en el proceso de maceración con virutas, si bien destacan: el grado de tostado de la madera, la dosis de viruta adicionada, el tamaño y forma de la viruta, así como el tiempo de contacto (Guchu *et al.*, 2006; Bozalongo *et al.*, 2007; Frangipane *et al.*, 2007; Chaves *et al.*, 2009a y b). Por ello, se hacen necesarios, y además son de gran interés para la industria vitivinícola, estudios que optimicen esta técnica de envejecimiento acelerado para cada tipo de vino.

El objetivo de este apartado es determinar cómo afecta la dosis (4 g/L o 8 g/L) y el tipo de viruta (escamas o cubos) en el color de un vino sintético con un contenido en etanol del 18% v/v, similar al vino oloroso objeto del estudio de crianza acelerada de esta memoria.

En las figuras siguientes se muestran los espectros visibles de los vinos sintéticos a los que se les ha adicionado los dos tipos de virutas de roble y las dos dosis mencionadas anteriormente, después de 2 días (figura 16) y 180 días (figura 17) de maceración. Como puede observarse, los vinos sintéticos con escamas muestran valores de absorbancia superiores a los vinos con cubos

durante todo el rango de longitudes de onda medido, para las dos dosis de virutas utilizadas (4 y 8 g/L). Además, los vinos sintéticos con la dosis de 8 g/L de virutas presentan, como cabía esperar, valores más altos que los que contienen 4 g/L, tanto si se emplean escamas como cubos.

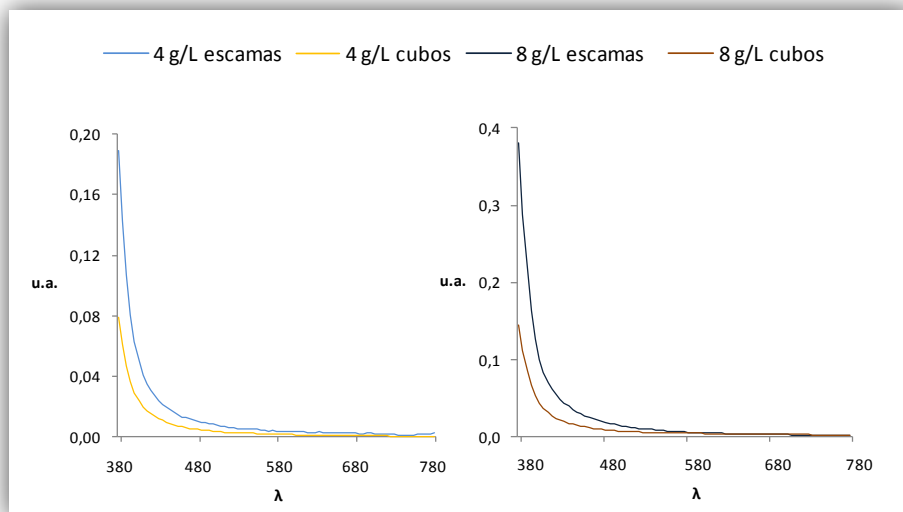


Figura 16. Espectros visibles de los vinos sintéticos con virutas de roble durante 2 días de contacto

Al final del periodo estudiado (180 días), y como se observa en la figura 17, los espectros de absorbancia muestran valores de absorbancia superiores a los iniciales para los dos tipos de virutas y dosis de éstas ensayadas, lo que indica la presencia de compuestos coloreados extraídos de las virutas de roble. A semejanza con los datos obtenidos a los 2 días de estudio, a los 180 días, los vinos sintéticos con escamas también alcanzan valores de absorbancia superiores para todo el rango del espectro y para las dos dosis ensayadas. Asimismo, los vinos sintéticos a los que se le adicionó la dosis más alta (8 g/L) presentan los valores de absorbancia más altos. Sin embargo, las diferencias debidas a las dos formas de virutas utilizadas, escamas y cubos, son inferiores a las que se observan al inicio del ensayo de maceración (2 días).

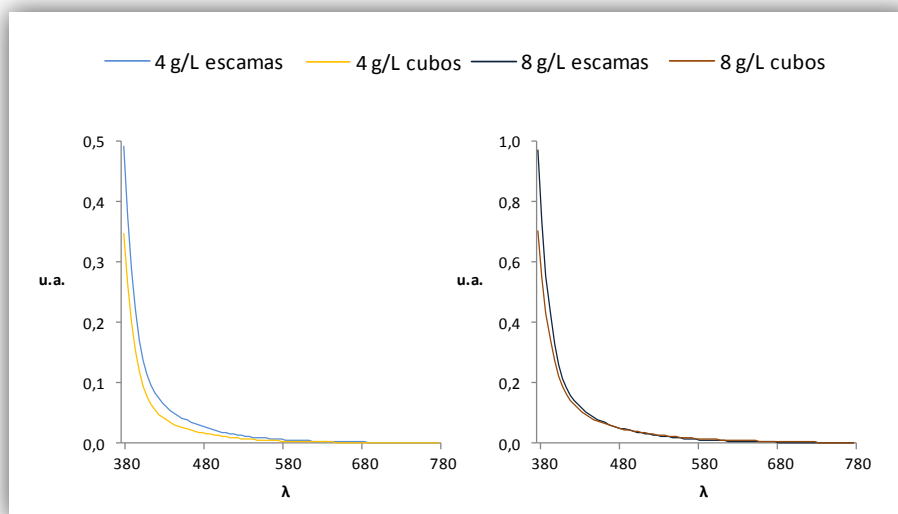


Figura 17. Espectros visibles de los vinos sintéticos con virutas de roble durante 180 días de contacto

Para cada tiempo de contacto, y al objeto de mostrar con mayor claridad las diferencias que se produzcan debido a las dosis y formas de virutas ensayadas se ha realizado un análisis de varianza (ANOVA) a las muestras. En las figuras se ha representado con letras diferentes aquellos valores que mostraron diferencias significativas al 95% de confianza. Además, y con la finalidad de detectar si las diferentes condiciones de maceración ensayadas (dosis de viruta, tipo de viruta y tiempo de contacto) dan lugar a resultados semejantes, se ha obtenido para cada una de ellas la línea de tendencia a la que mejor se ajustan los valores obtenidos. Los puntos de corte entre las diferentes líneas indicarán resultados semejantes de condiciones diferentes de maceración, para el parámetro estudiado. Además, al final de la memoria se encuentra el Anexo donde se incluyen los datos medios y sus desviaciones estándar de todos los análisis realizados.

En las siguientes figuras se muestra la evolución de las absorbancias a 420 nm, 520 nm y 620 nm, durante el periodo de estudio. La **absorbancia a 420 nm** proporciona información acerca del color amarillo-marrón de una disolución y, como puede observarse en la figura 18 los valores de esta absorbancia aumentan generalmente con el tiempo de maceración en los vinos sintéticos con escamas y

con cubos: hasta los 180 días de contacto cuando se emplea la dosis menor de viruta (4 g/L), y hasta los 90 días cuando se utiliza la mayor (8 g/L). El tipo de viruta utilizada influye en los valores obtenidos de esta absorbancia. Así, los vinos sintéticos con escamas presentan valores significativamente superiores a los obtenidos en los vinos sintéticos con cubos, para un mismo tiempo de contacto y dosis de viruta. Además, como era presumible, la dosis de viruta añadida influye en los valores de absorbancia a 420 nm alcanzados siendo significativamente superiores ($p < 0.05$) los de los vinos sintéticos con 8 g/L (escamas y cubos), para cada tiempo de contacto estudiado. Por último destacar que los valores más altos de esta absorbancia, próximos a 0.155 u.a., se alcanzan a los 90 días de contacto con 8 g/L de escamas y a los 180 días con escamas y para ambas dosis.

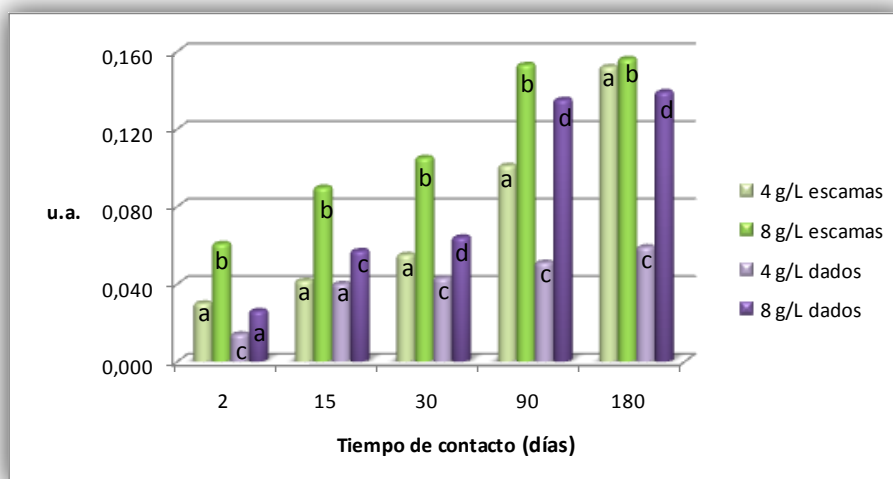


Figura 18. Absorbancia a 420 nm de los vinos sintéticos con virutas de roble

En la tabla 1 y figura 19 se muestran las líneas de tendencia a las que mejor se ajustan los valores de absorbancia a 420 nm durante el tiempo de estudio y el correspondiente valor de R^2 . Dado que el valor de R^2 obtenido para las líneas de tendencia de las maceraciones realizadas con escamas es superior a 0.98 y el de las realizadas con cubos superior a 0.97, se puede afirmar que el ajuste de las cuatro líneas a cada modelo en particular es adecuado.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	LINEAL: Abs. = $0.001t + 0.033$ ($R^2 = 0.9921$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: Abs. = $-6 \cdot 10^{-6}t^2 + 0.001t + 0.063$ ($R^2 = 0.9913$)
4 g/L	cubos	LOGARÍTMICA: Abs. = $0.009 \ln t + 0.032$ ($R^2 = 0.9755$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: Abs. = $-6 \cdot 10^{-6}t^2 + 0.002t + 0.024$ ($R^2 = 0.9876$)

Tabla 1. Modelo de regresión de la absorbancia a 420 nm frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Los puntos de corte entre líneas de tendencia se producen, aproximadamente a los 6 y 165 días de maceración (4 g/L escamas y 8 g/L cubos) y a los 180 días (4 g/L escamas y 8 g/L cubos). Esta similitud en los valores de la absorbancia de los vinos sintéticos con el mismo tipo de viruta (escamas) pero dosis diferente, es debida al suave descenso observado en los valores de absorbancia de los vinos sintéticos con 8 g/L de virutas, tanto escamas como cubos, a tiempos elevados de contacto, lo que implica una ligera pérdida del color amarillo-marrón.

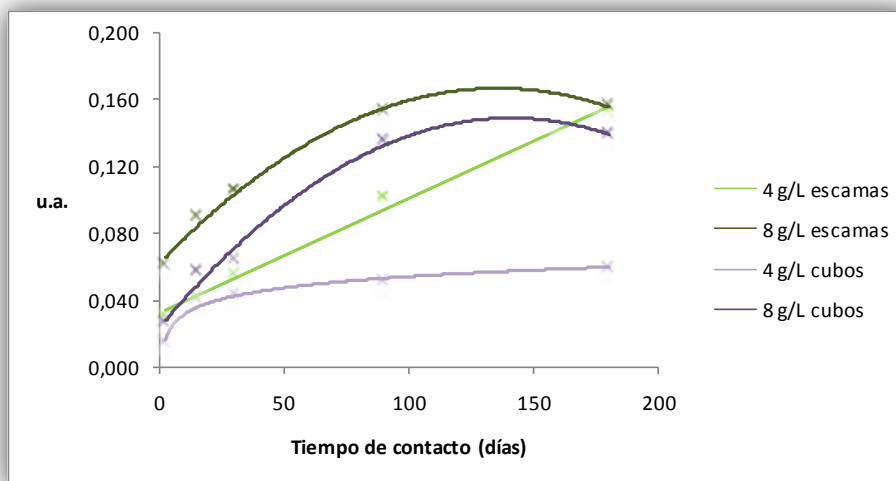


Figura 19. Líneas de tendencia de la absorbancia a 420 nm de los vinos sintéticos con virutas de roble

En la figura 20 se muestran los valores de **absorbancia** medidos a **520 nm**, la cual da idea del color rojo-pardo que presentan los vinos sintéticos durante las experiencias de maceración con virutas de roble. Durante los primeros 30 días de contacto, los valores de absorbancia permanecen constantes o aumentan ligeramente. El análisis de varianza realizado para cada tiempo de contacto indica que existen diferencias significativas al 95% entre las muestras con diferente dosis de viruta pero no según el tipo de ésta utilizado. Posteriormente, los valores aumentan de forma acusada, alcanzándose a los 90 días valores de absorbancia superiores a 0.02 sin que se aprecien diferencias significativas ni entre el tipo de viruta ni entre la dosis utilizada.

Al final del estudio (180 días) los vinos sintéticos alcanzan valores de absorbancia a 520 nm superiores a 0.03 en todas las condiciones de maceración ensayadas excepto para 8 g/L de cubos que muestran valores inferiores y significativamente diferentes. Por el contrario, los vinos sintéticos añadidos con escamas no muestran diferencias significativas entre las muestras maceradas con diferentes dosis.

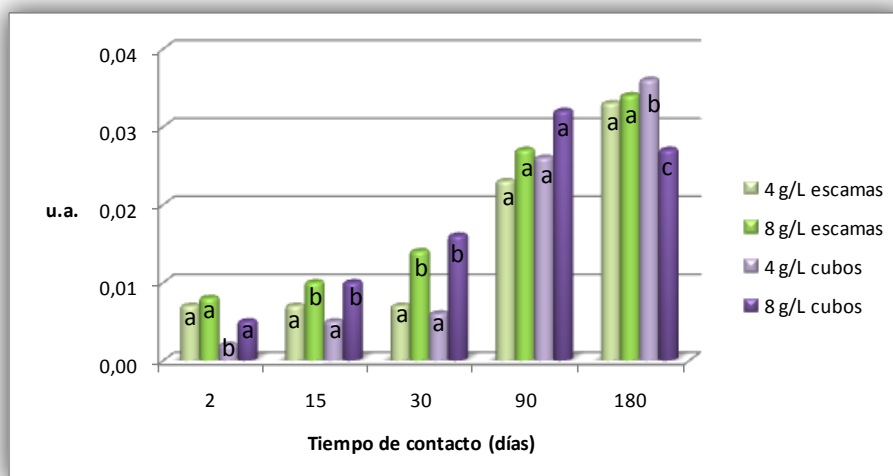


Figura 20. Absorbancia a 520 nm de los vinos sintéticos con virutas de roble

En la tabla 2 se muestran las ecuaciones a la que mejor se ajustan los datos de la absorbancia a 520 nm para cada una de las condiciones de maceración ensayadas en los vinos sintéticos así como su R^2 . Destacan por su excelente ajuste a una curva polinómica de orden 2 ($R^2 > 0.99$) las maceraciones realizadas con la dosis más alta de viruta, tanto si se emplean escamas como cubos.

Como se observa en la figura 21, los puntos de corte entre las líneas de tendencia de las diferentes experiencias de maceración tienen lugar aproximadamente a los 2 días de contacto (4 g/L escamas y 8 g/L cubos), a los 17 días (8 g/L escamas y 8 g/L cubos), a los 35 días (4 g/L escamas y 4 g/L cubos), a los 145 días (4 g/L cubos, 8 g/L escamas y 8 g/L cubos) y a los 160 días (4 g/L escamas y 8 g/L cubos). Esta semejanza en los valores de absorbancia a 420 nm indica que en condiciones diferentes de maceración los vinos sintéticos pueden alcanzar un color amarillo-marrón prácticamente igual.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	LINEAL: $Abs = 0.0002t + 0.0052$ ($R^2 = 0.9584$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -8 \cdot 10^{-7} t^2 + 0.0003t + 0.0065$ ($R^2 = 0.9963$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -8 \cdot 10^{-7} t^2 + 0.0003t + 0.0003$ ($R^2 = 0.9818$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -2 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.0005t + 0.0034$ ($R^2 = 0.9983$)

Tabla 2. Modelo de regresión de la absorbancia a 520 nm frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

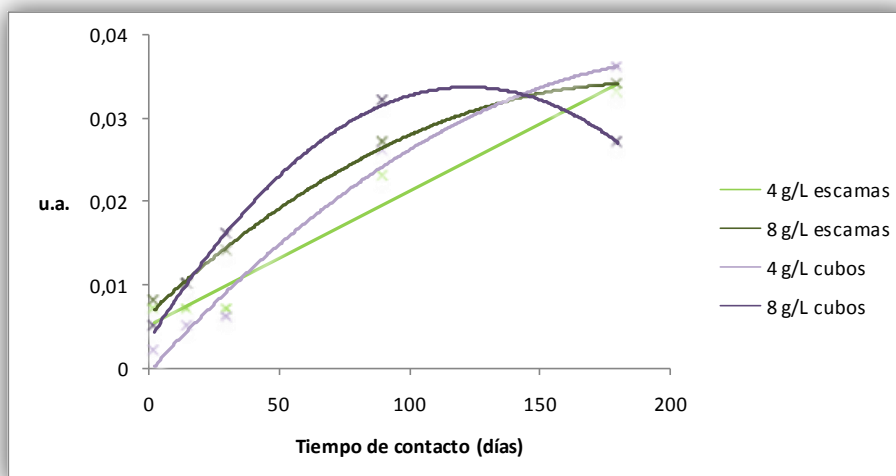


Figura 21. Líneas de tendencia de la absorbancia a 520 nm de los vinos sintéticos con virutas de roble

La evolución de la **absorbancia** a la longitud de onda de **620 nm**, que mide el color azul de los vinos sintéticos macerados con virutas de roble, se muestra en la figura 22. Destaca desde los primeros días de contacto el valor más

alto (superior a 0.005) que presenta el vino sintético macerado con 8 g/L de cubos. Además, con esta condición de maceración la absorbancia aumenta durante todo el estudio alcanzando a los 90 días de contacto un valor próximo a 0.01, el cual se mantiene hasta los 180 días. El análisis de varianza realizado para cada tiempo de maceración refleja que no existen diferencias significativas entre las muestras maceradas con escamas o cubos para la dosis más baja de viruta (4 g/L), excepto a los 2 días de estudio. Por otro lado, a partir de los 30 días los vinos sintéticos con escamas presentan diferencias significativas entre las dos dosis de viruta utilizada, alcanzando los macerados con 8 g/L valores de absorbancia a 620 nm próximos a 0.003.

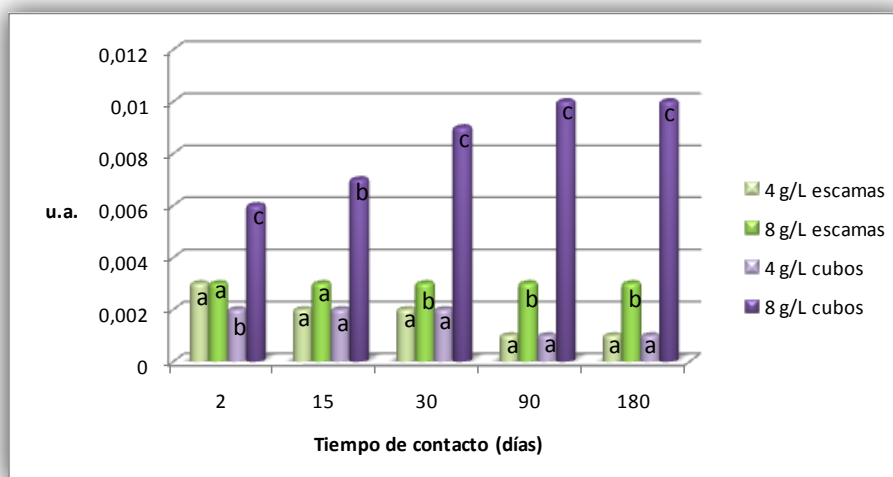


Figura 22. Absorbancia a 620 nm de los vinos sintéticos con virutas de roble

En la tabla 3 y en la figura 23 se muestran las ecuaciones correspondientes al tipo de regresión al que mejor se ajusta cada una de las condiciones de maceración así como el R^2 obtenido y las líneas de tendencia. Todas las ecuaciones presentan un óptimo, $R^2 > 0.9$, si bien cabe señalar que el ajuste de las ecuaciones de las maceraciones con escamas es mejor que el de las maceraciones con cubos. Por otro lado, en cuanto a los puntos de corte entre las diferentes líneas, únicamente destacar la tendencia similar que muestran las maceraciones realizadas con 4 g/L de escamas y cubos durante prácticamente todo el periodo de estudio.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	LOGARÍTMICA: $Abs = -5 \cdot 10^{-4} \ln t + 0.005$ ($R^2 = 0.9529$)
8 g/L		LINEAL: $Abs = -8 \cdot 10^{-21} t + 0.003$ ($R^2 = 0.9999$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = 6 \cdot 10^{-8} t^2 + 2 \cdot 10^{-0.5} t + 0.002$ ($R^2 = 0.9055$)
8 g/L		LOGARÍTMICA: $Abs = 0.001 \ln t + 0.0051t$ ($R^2 = 0.9099$)

Tabla 3. Modelo de regresión de la absorbancia a 620 nm frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

La definición y evaluación objetiva del color de un vino es un punto complicado. Aunque el espectro de absorción en el visible es el que define el color real de éste, es necesaria su determinación de forma paramétrica (Zamora, 2003). Tradicionalmente, los análisis colorimétricos de control de vinos se han realizado usando los parámetros clásicos de Glories (1984), Intensidad colorante y Tonalidad o matiz, ya que resultan fáciles de calcular e interpretar y son los que más frecuentemente se emplean en bodega (Negueruela *et al.*, 1995). La intensidad colorante, que resulta de la suma de las absorbancias a 420, 520 y 620 nm da idea de cuánto color posee el vino; y la tonalidad o matiz, la cual es la relación entre la absorbancia a 420 y 520 nm, expresada en tanto por ciento, indica la importancia relativa del amarillo sobre el rojo.

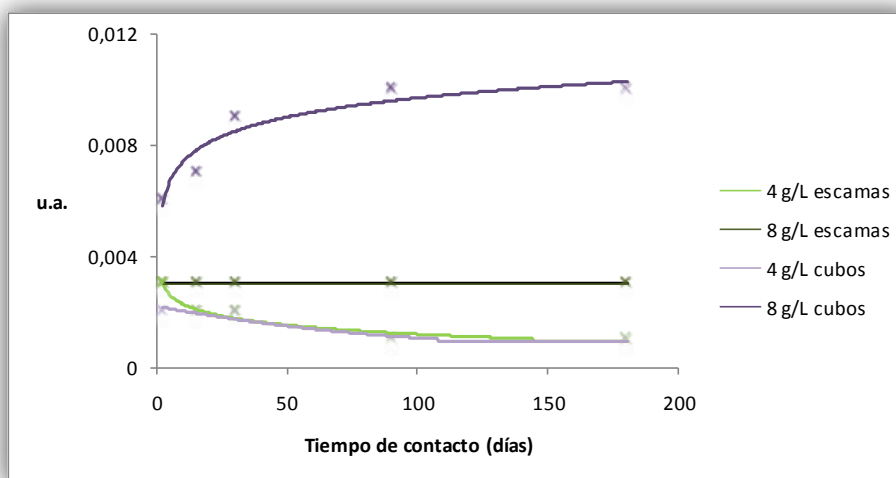
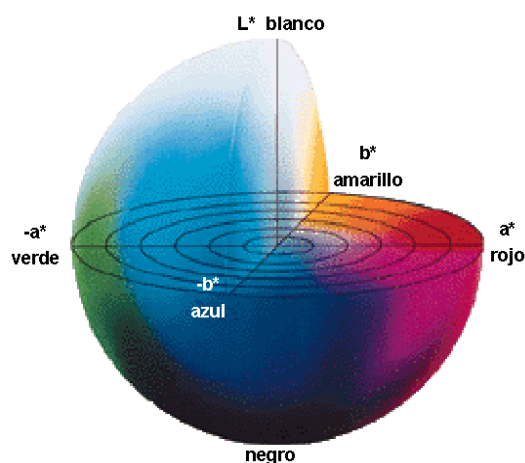


Figura 23. Líneas de tendencia de la absorbancia a 620 nm de los vinos sintéticos con virutas de roble

Hasta hace unos años, los datos de absorbancias o los parámetros de Glories eran suficientes para determinar el color de los vinos. Sin embargo, más recientemente, y dado que una especificación numérica del color es muy útil,

diversos autores han empleado el espacio de color CIELAB para determinar y diferenciar el color de los vinos (Echávarri *et al.*, 2000; Recamales *et al.*, 2007; Serratosa *et al.*, 2008). Este espacio es definido en 1986 por la Commission Internationale de l'Éclairage (C.I.E., 1986) y en él se trata de representar la totalidad de los colores mediante unas coordenadas denominadas L^* , a^* y b^*

que representan respectivamente claridad, variación del rojo al verde y del amarillo al azul. Además, y para simplificar la expresión del color, las coordenadas a^* y b^* pueden transformarse en las coordenadas esféricas o

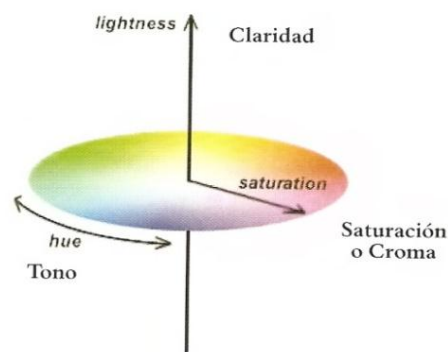


polares C_{ab}^* (cromaticidad o saturación) y h_{ab} (tonalidad o matiz) de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$C_{ab}^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$h_{ab} = \arctg(b^*/a^*)$$

Estas coordenadas son, respectivamente, el componente cuantitativo y cualitativo de la cromaticidad (Sinuco *et al.*, 2010), y están relacionadas con atributos psíquico-físicos del color (Iñiguez *et al.*, 1995). Así, el color de cualquier vino queda definido dentro del espacio CIELAB estas tres coordenadas.



En definitiva, las coordenadas cromáticas y el espacio CIELAB permiten una definición del color del vino mucho más precisa que los parámetros estándar. No obstante, en esta memoria se utilizarán ambas metodologías ya que la aplicación en bodega del espacio CIELAB aún no está muy extendida, al menos en vinos blancos.

En la figura 24 se representa la evolución de la **intensidad colorante (IC)** durante el proceso de maceración con virutas. Como puede observarse, todos los vinos sintéticos presentan una evolución de la intensidad colorante muy similar. La IC aumenta progresivamente con el tiempo de contacto, más acusadamente cuando se emplea la dosis más alta de virutas (8 g/L), tanto si se emplean escamas como cubos. Sin embargo, a los 180 días de contacto, los vinos sintéticos macerados con 4 g/L de escamas muestran valores similares a los alcanzados por los anteriores y próximos a 0.180. Respecto a la influencia del tipo de viruta, los vinos sintéticos con escamas presentan durante todo el estudio una intensidad colorante superior a los macerados con cubos, para una

misma dosis, lo que supone una mayor extracción de los pigmentos que aportan color con este tipo de viruta.

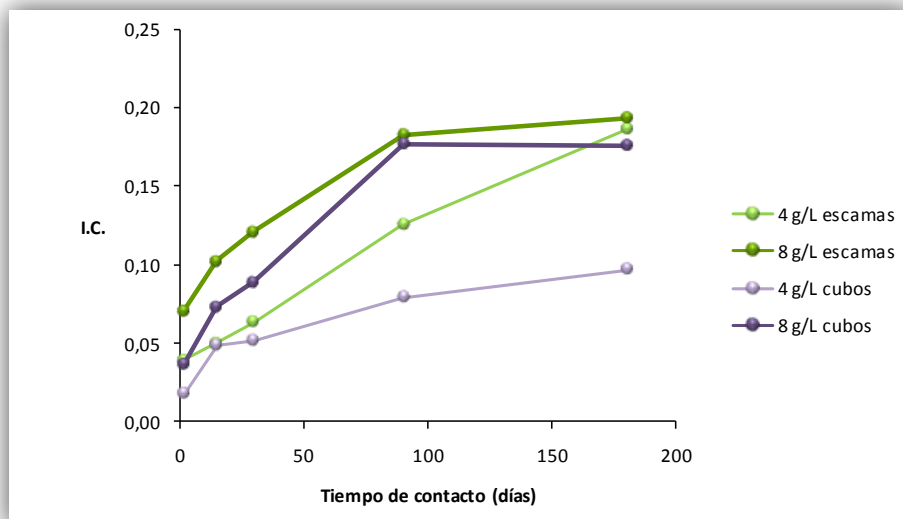


Figura 24. Intensidad colorante de los vinos sintéticos con virutas de roble

Este mayor valor de IC puede ser debido a que hay un mayor aporte de compuestos de la madera, probablemente favorecido por la mayor superficie de contacto y menor espesor que presentan las escamas, aspectos estrechamente relacionados con la velocidad de extracción de dichos compuestos.

Por el contrario, los valores de **tonalidad (T)** (figura 25) descienden de forma generalizada durante el proceso de maceración, si bien de forma más acusada en unas condiciones que en otras. En los vinos sintéticos con escamas, la tonalidad aumenta durante los primeros 30 días de contacto con la dosis de 4 g/L y hasta los 15 días con la de 8 g/L, alcanzándose valores próximos a 8.5 en ambos casos. Posteriormente, y para ambas dosis, se observa un acusado descenso de este parámetro, alcanzando a los 180 días de contacto valores próximos a 4.5, lo que indica una pérdida de la importancia relativa del color amarillo respecto del rojo. La tonalidad de los vinos sintéticos con 4 g/L de cubos disminuye durante los 180 días de contacto hasta un valor próximo a 2, el más bajo de todas las muestras. Sin embargo, en los vinos macerados con este tipo de viruta y una

dosis de 8 g/L, la tonalidad disminuye durante los primeros 30 días de contacto hasta un valor próximo a 4, aumentando suavemente hasta un valor de 5 a los 180 días, siendo ligeramente superior al de los restantes. Estos resultados indican que los vinos sintéticos con 4 g/L de cubos son los que muestran una mayor pérdida de la importancia relativa del amarillo respecto del rojo ($\Delta T=7.4$), seguido de los macerados con 8 g/L de escamas ($\Delta T=3.0$). Por último, los dos vinos sintéticos restantes muestran pérdidas muy leves durante el periodo de estudio ya que $\Delta T \approx 0$.

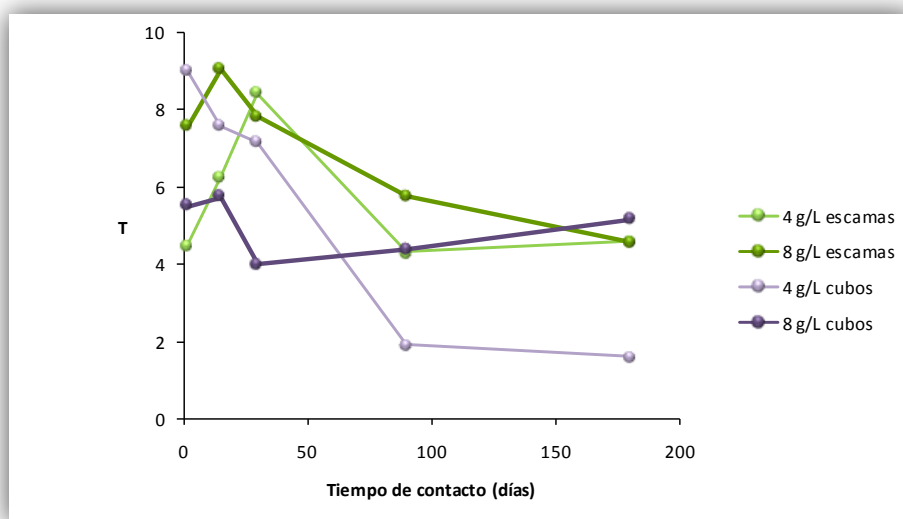


Figura 25. Tonalidad de los vinos sintéticos con virutas de roble

En la figura 26 se representan en el espacio tridimensional CIELAB los puntos correspondientes a los valores promedios de las coordenadas CIELAB. Como se puede observar, los valores se sitúan en el segundo cuadrante del espacio (verde/amarillo), aumentando los valores de las coordenadas a^* (en valor absoluto) y b^* con el tiempo de contacto. Así, en general e independientemente de la dosis de viruta usada, se observa un aumento hacia colores amarillo-verdosos. Estos cambios son más acusados cuando se utilizan virutas con forma de escama y en mayor concentración. Como era previsible, estos comentarios están en concordancia con los realizados anteriormente.

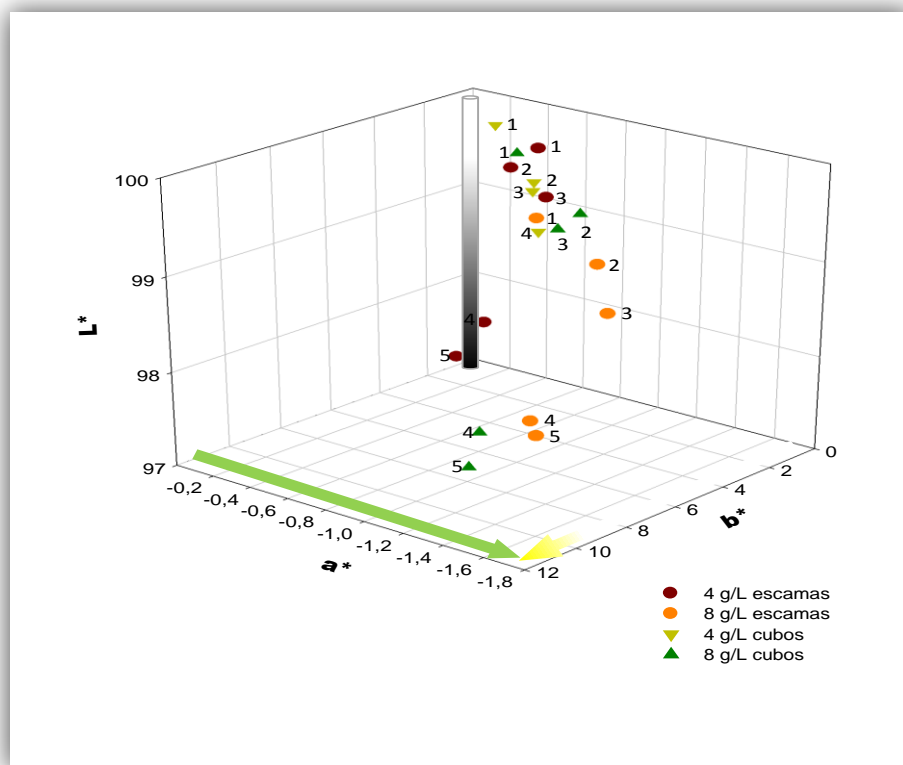


Figura 26. Espacio CIELAB de los vinos sintéticos con virutas de roble 1 (2 días); 2 (15 días); 3 (30 días); 4 (90 días) y 5 (180 días)

La claridad L_{ab}^* , (0 para el negro y 100 para el blanco) disminuye ligeramente con el tiempo de contacto para los dos tipos de virutas ensayadas, indicando un oscurecimiento progresivo de las disoluciones proporcional a la dosis de virutas usada. Los valores de los parámetros C_{ab}^* y h_{ab} , se muestran en el Anexo, y como puede observarse la saturación aumenta con el tiempo de contacto alcanzando valores más elevados en las dosis más altas. Respecto del tipo de viruta, los vinos sintéticos macerados con escamas presentan valores de C_{ab}^* superiores a los de los macerados con cubos, excepto a los 180 días de contacto donde esta tendencia se invierte a favor de las virutas con forma de cubo. El ángulo h_{ab} , por el contrario, disminuye para los dos tipos y dosis de virutas ensayadas durante todo el periodo de maceración.

Con objeto de evaluar con mayor precisión las diferencias de color debidas al tipo de viruta utilizada se ha realizado, para cada una de las dosis empleada, un análisis de componentes principales (ACP) tomando como variables los valores de a^* , b^* , L^* , C^* y h_{ab} .

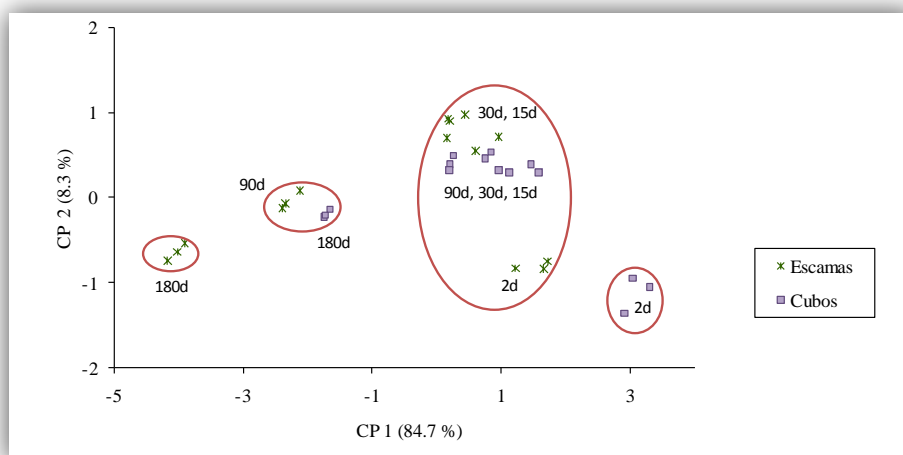


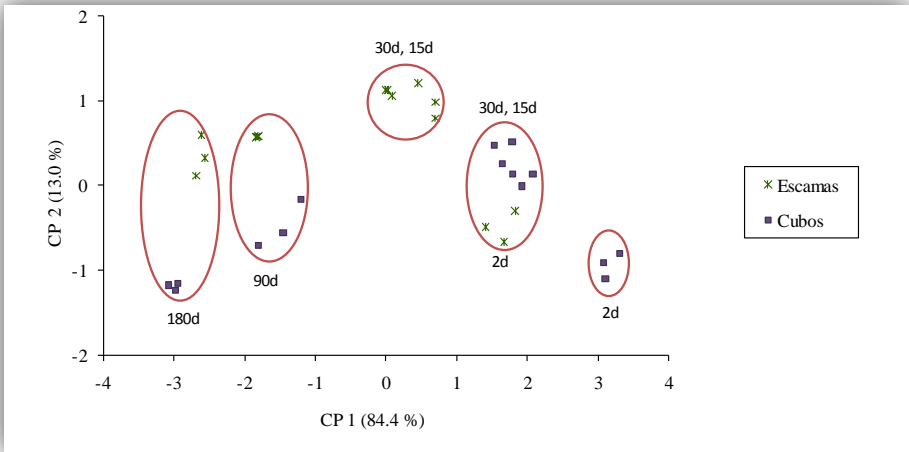
Figura 27. Puntuaciones de las muestras con una dosis de viruta de 4 g/L sobre las dos primeras componentes

Las puntuaciones de los vinos sintéticos macerados con una dosis de 4 g/L de viruta sobre las dos primeras componentes se muestran en la figura 27. Como puede observarse, la CP1 y la CP2 explican conjuntamente el 93.0% de la variabilidad total, recayendo sobre la CP1, que está influenciada principalmente por b^* y h_{ab} , el 84.7%. Las puntuaciones de las muestras sobre esta componente permiten separar a los vinos sintéticos en 4 grupos, ordenados en cierta medida por el tiempo de contacto.

El primero está formado por el vino sintético con escamas durante 180 días que muestra los caracteres cromáticos más acusados. En el segundo se incluyen los vinos sintéticos macerados durante 90 días con escamas y durante 180 días con cubos, que presentan prácticamente el mismo color (valor muy próximo de CP1 y mismo valor de CP2). El tercero agrupa las disoluciones mantenidas durante 90, 30 y 15 días con cubos y con escamas tras 30, 15 y 2 días de contacto. Como puede observarse, el vino sintético macerado durante 2 días

con escamas aparece algo separado de los restantes del grupo debido al menor valor de CP2, la cual está principalmente influenciada por a^* . Por último, en el cuarto se encuentran únicamente los vinos sintéticos macerados durante 2 días con cubos.

La figura 28 muestra las puntuaciones de las muestras correspondientes a los vinos sintéticos con 8 g/L de virutas en el plano definido por las dos primeras componentes (CPs) extraídas, las cuales acumulan conjuntamente el 97.4% de la varianza total. La CP1 (84.4%), influenciada principalmente por b^* y C_{ab}^* , discrimina las muestras por el tiempo de contacto en 5 grupos claramente definidos. El primero y el segundo están formados por los vinos sintéticos macerados durante 180 y 90 días, con ambos tipos de virutas. Para estos dos grupos la CP2, influenciada principalmente por a^* , discriminó los vinos según el tipo de viruta utilizada, presentando los macerados con escamas puntuaciones más altas. En el tercer grupo se incluyen las muestras con escamas durante 30 y 15 días de maceración y, dada la proximidad que sus puntos presentan, se puede concluir que las características cromáticas de los vinos sintéticos macerados en estas condiciones son muy similares. El cuarto, agrupa los vinos sintéticos macerados durante 30 y 15 días con cubos y durante 2 días con escamas. Para este grupo, CP2 discriminó según el tipo de viruta empleada, presentando las muestras maceradas con cubos puntuaciones ligeramente más altas. Por último, en el quinto grupo se encuentran los vinos sintéticos macerados durante 2 días con cubos.



II. EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO EN COMPUESTOS AROMÁTICOS DURANTE LA MACERACIÓN DE VIRUTAS DE ROBLE EN VINO SINTÉTICO

Durante los ensayos de maceración de dos dosis (4 g/L y 8 g/L) y dos formas (escamas y cubos) de virutas de roble en vino sintético, se han identificado 14 compuestos aromáticos pertenecientes a 4 familias químicas distintas:

1. Derivados furánicos: furfural, 5-metilfurfural y 5-hidroximetilfurfural
2. Fenoles volátiles: guayacol, metileugenol, 4-etilguayacol, eugenol, 4-etilfenol, 4-vinilguayacol, isoeugenol y siringol
3. Lactonas: isómeros *E* y *Z* de la lactona del roble
4. Aldehídos fenólicos: vanillina

En la tabla 4 se lista el tiempo de retención, la masa molecular, los iones principales de cada uno de ellos y los factores de respuesta cromatográficos empleados para su cuantificación con su correspondiente porcentaje de error. Además en el Anexo se muestran los espectros de masas y las fórmulas correspondientes.

A continuación, se comentan los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos del aroma extraídos de las virutas de madera en vino sintético, agrupados por familias químicas. Al igual que se hizo en el capítulo correspondiente al color, se ha realizado, para cada tiempo de contacto, un análisis de varianza (ANOVA), representándose con letras diferentes aquellos valores que mostraron diferencias significativas al 95% de confianza.

COMPUESTO	T. RET. (min)	MM	m/Z ₁	m/Z ₂	m/Z ₃	F.R.	% error
Furfural	76.9	96	96	95	97	276	14.2
5-metilfurfural	88.1	110	110	109	53	135	6.45
Guayacol	118.5	124	109	124	81	99.7	11.2
E-lactona del roble	129	178	99	71	42	87.9	16.1
Z-lactona del roble	129.5	178	99	42	69	90.1	17.0
Metileugenol	134	178	178	147	91	146	6.35
4-etilguayacol	135	152	137	152	122	110	10.3
Eugenol	148	164	164	131	149	140	4.16
4-etilfenol	149	122	107	122	77	115	4.80
4-vinilguayacol	151	150	150	135	77	362	11.1
Isoeugenol	156	164	164	149	131	66.0	5.98
Siringol	158	154	154	139	93	180	5.50
5-hidroximetilfurfural	192	126	97	126	41	251	10.0
Vanillina	203	152	152	151	81	145	6.13

Tabla 4. Tiempo de retención, masa molecular, iones principales, factores de respuesta y porcentaje de error de estos últimos de los compuestos aromáticos extraídos de las virutas de roble maceradas en vino sintético

II.1 DERIVADOS FURÁNICOS

En su conjunto, los derivados furánicos se generan mediante la reacción de Maillard a partir de la celulosa y hemicelulosa de la madera durante la etapa de tostado, siendo los responsables de los característicos aromas de almendra y almendra tostada (Cutzach *et al.*, 1997; Zamora, 2005; Cacho, 2006). Estos compuestos tienen un elevado umbral de percepción por lo que no parecen

participar directamente en el aroma del vino, sin embargo pueden potenciar el aroma de otros compuestos como el de las lactonas (Reazin, 1981).

En la figura 29 se muestra la evolución del **furfural** en los vinos sintéticos con 4 y 8 g/L de virutas (escamas y cubos) durante el proceso de maceración. Como puede observarse, en las maceraciones realizadas con escamas (para las dos concentraciones ensayadas) los contenidos en furfural aumentan hasta los 90 días de contacto, alcanzando valores máximos próximos a 2400 µg/L. Sin embargo, en los vinos sintéticos con cubos el aumento de furfural sólo es observado hasta los 30 días de contacto, si bien hasta un valor similar al anterior cuando se emplea la dosis más alta de viruta. Posteriormente, a los 180 días y para todas las condiciones ensayadas, se observa un acusado descenso hasta valores inferiores a 1000 µg/L. Este comportamiento es observado en diferentes tipos de vinos por autores como Spillman *et al.* (1998), Bautista-Ortín *et al.* (2008), Fernández de Simón *et al.* (2008) y Rodríguez-Bencomo *et al.* (2008), los cuales indican que el furfural que se extrae de la madera participa en muchas reacciones, siendo la más conocida la formación de alcohol furfurílico, y para tiempos prolongados de envejecimiento la conversión de este derivado furánico puede exceder la cantidad extraída y, por tanto, decrecer la concentración. No obstante, en este estudio pequeñas cantidades de alcohol furfurílico podrían haberse formado pero no las suficientes como para atribuir la pérdida de furfural a este hecho solamente. Por otro lado, es importante recordar que aunque los valores obtenidos son inferiores al umbral de percepción del furfural (15 mg/L) este compuesto junto con el 5-metilfurfural puede fortalecer el aroma de las lactonas (Reazin, 1981).

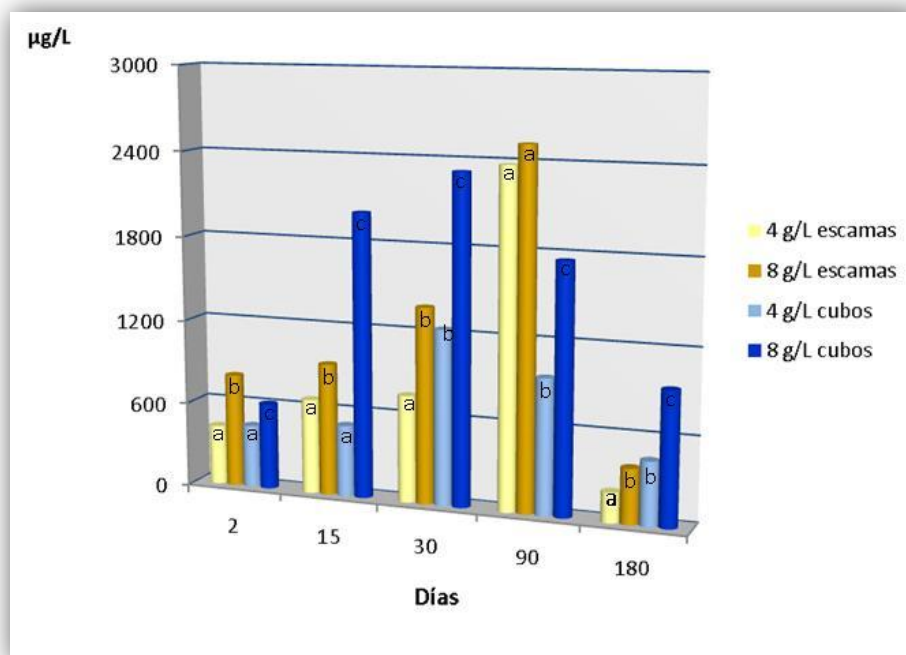


Figura 29. Evolución del contenido en furfural frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

A continuación se expone el estudio más particular, para cada tiempo de contacto, de la influencia del tipo y dosis de viruta en la extracción del furfural. Como se aprecia en la figura, a los 2 y 15 días de contacto los vinos sintéticos con 4 g/L de virutas no muestran diferencias significativas (95%) entre los dos tipos de virutas ensayadas (escamas y cubos). Por el contrario, cuando la dosis es de 8 g/L, sí existen diferencias significativas según el tipo de viruta empleada, destacando los altos contenidos con cubos a los 15 días ($\approx 2000 \mu\text{g/L}$). A los 30 días de contacto, se observan diferencias significativas en los contenidos de furfural tanto por la dosis de viruta como por el tipo de ésta utilizada. Si bien continúan destacando las altas concentraciones ($\approx 2300 \mu\text{g/L}$) en los vinos sintéticos con 8 g/L de cubos. A los 90 días, los vinos sintéticos macerados con escamas muestran valores prácticamente iguales entre sí, sin que existan diferencias significativas según la dosis añadida. Por el contrario, los macerados con cubos presentan diferencias significativas debido a la dosis de viruta, extrayéndose cantidades más altas de furfural para la dosis de 8 g/L. A los 180 días de contacto, las diferencias observadas entre tipo de viruta y dosis

empleada son similares a las comentadas anteriormente a los 30 días, si bien con valores inferiores en todos los casos.

Con objeto de encontrar durante todo el tiempo de estudio posibles semejanzas entre las diferentes condiciones ensayadas, se ha obtenido para cada una de ellas la línea de tendencia a la que mejor se ajustan los puntos. La correspondiente a la evolución del contenido en furfural, así como el modelo de regresión, función y R^2 , se muestran en la tabla 5 y figura 30. Las cuatro curvas se ajustan a una ecuación polinómica de segundo grado, si bien el R^2 obtenido para las líneas de tendencia de las maceraciones realizadas con 4 y 8 g/L de cubos es muy baja por lo que las conclusiones que se puedan sacar de ellas hay que tomarlas con cierta precaución.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.081t^2 + 14.1t + 497$ ($R^2 = 0.5789$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.244t^2 + 44.9t + 69.3$ ($R^2 = 0.8905$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.238t^2 + 42.4t + 501$ ($R^2 = 0.9555$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.139t^2 + 22.9t + 1226$ ($R^2 = 0.4649$)

Tabla 5. Modelo de regresión de los contenidos en furfural frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Por el contrario, las líneas de tendencia para los vinos sintéticos macerados con escamas presentan valores de R^2 próximos o superiores a 0.9, por lo que el ajuste de estas dos líneas a cada modelo en particular es adecuado.

Como se observa en la figura 30, los puntos de corte se obtienen a los 15 y 180 días de contacto entre las líneas correspondientes a las maceraciones

realizadas con 4 g/L de escamas y cubos y próximo a los 50 y 150 días con las maceraciones realizadas con escamas y cubos con una dosis de 8 g/L. En este sentido, aquellos puntos de corte entre las diferentes líneas indican resultados semejantes de condiciones diferentes de maceración, para el compuesto aromático estudiado.

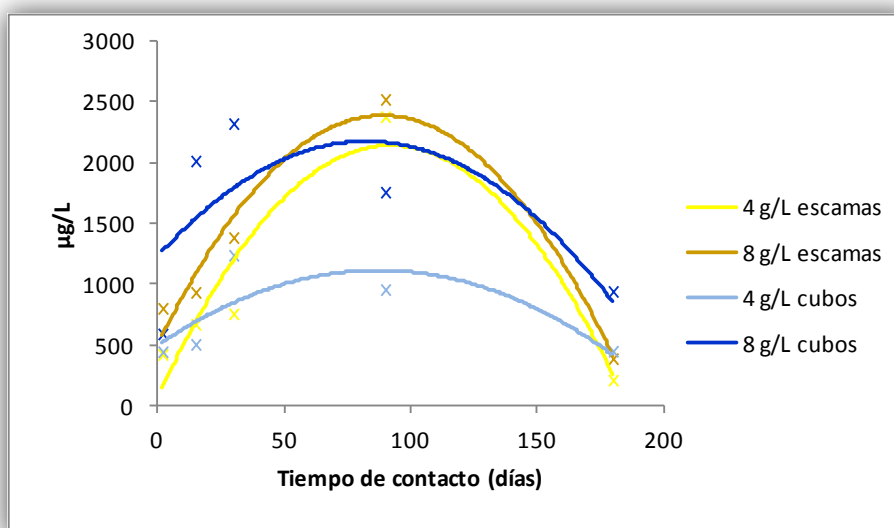


Figura 30. Líneas de tendencia del furfural

El **5-metilfurfural** (figura 31), con un agradable aroma a almendra tostada, aparece junto con el furfural como resultado de la degradación de la hemicelulosa durante el tostado de la madera. Su evolución durante el periodo de estudio es similar a la que se ha descrito anteriormente para el furfural: aumento generalizado hasta los 90 días de contacto, alcanzándose valores máximos próximos a 400 µg/L, y descenso acusado a los 180 días. Autores como Spillman *et al.* (1998), Pérez-Prieto *et al.* (2003), Garde-Cerdán *et al.* (2004) y Cacho (2006) indican que la disminución de 5-metilfurfural podría estar relacionada, al igual que para el furfural, con la reducción a su alcohol correspondiente para tiempos largos de maceración. Como se aprecia en la figura, a los 2, 30 y 90 días de contacto existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los vinos sintéticos debido al tipo de viruta y a la dosis utilizada. A los 15 días de maceración también se obtienen valores significativamente diferentes,

para un mismo tipo de viruta, según la dosis utilizada, pero se extrajeron cantidades iguales de 5-metilfurfural en los vinos sintéticos macerados con 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos. Al final del estudio (180 días), los vinos sintéticos muestran valores significativamente iguales y próximos a 70 µg/L, en todas las condiciones de maceración ensayadas.

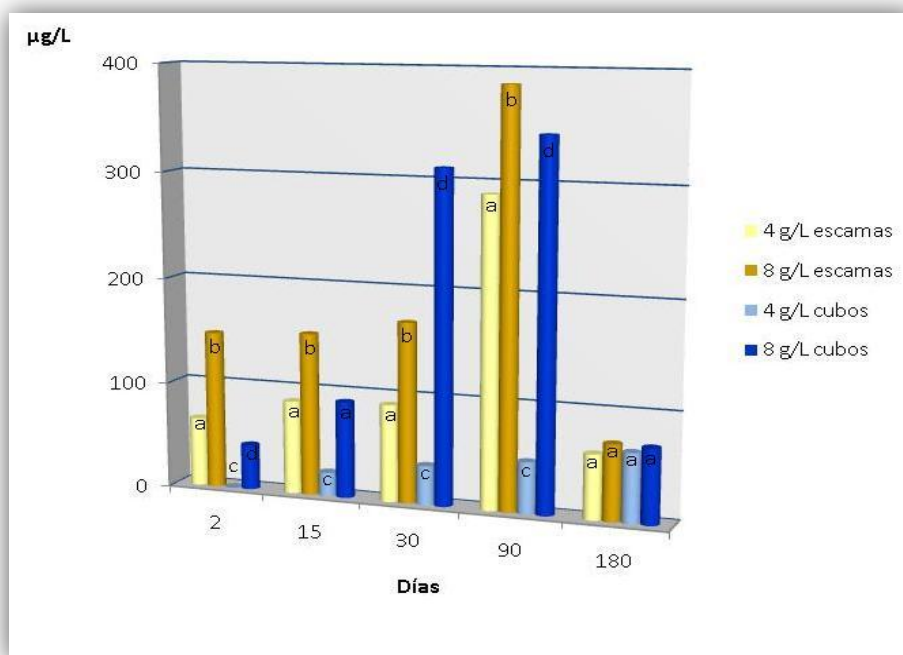


Figura 31. Evolución del contenido en 5-metilfurfural frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Por otro lado, y para una misma dosis de viruta añadida, este compuesto parece extraerse mejor cuando se utilizan escamas, excepto a los 30 días de contacto y 8 g/L de virutas, donde las maceraciones con cubos muestran valores significativamente más altos (≈ 300 µg/L).

En la tabla 6 y figura 32 se muestran las líneas de tendencia a la que mejor se ajusta la evolución del 5-metilfurfural durante los distintos ensayos de maceración con virutas. Todas ellas se ajustan bastante bien ($R^2 > 0.85$) a una curva polinómica de grado 2, destacando la correspondiente a 4 g/L-cubos con un $R^2 = 0.9854$. Se observan dos puntos de corte entre las líneas de tendencia:

los que se producen entre las maceraciones realizadas con 8 g/L de escamas y cubos, a los 30 y 70 días de contacto, y el que se produce al final del estudio (180 días) entre todas las condiciones de maceración.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.026t^2 + 5.03t + 20.9$ ($R^2 = 0.8576$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.033t^2 + 5.82t + 87.8$ ($R^2 = 0.8527$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.002t^2 + 0.746t + 7.58$ ($R^2 = 0.9071$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.041t^2 + 7.33t + 39.5$ ($R^2 = 0.8617$)

Tabla 6. Modelo de regresión de los contenidos en 5-metilfurfural frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Este último punto coincide con el comentario realizado en la figura correspondiente a las concentraciones, el cual indicaba que no existían diferencias significativas entre ellos al 95% de confianza.

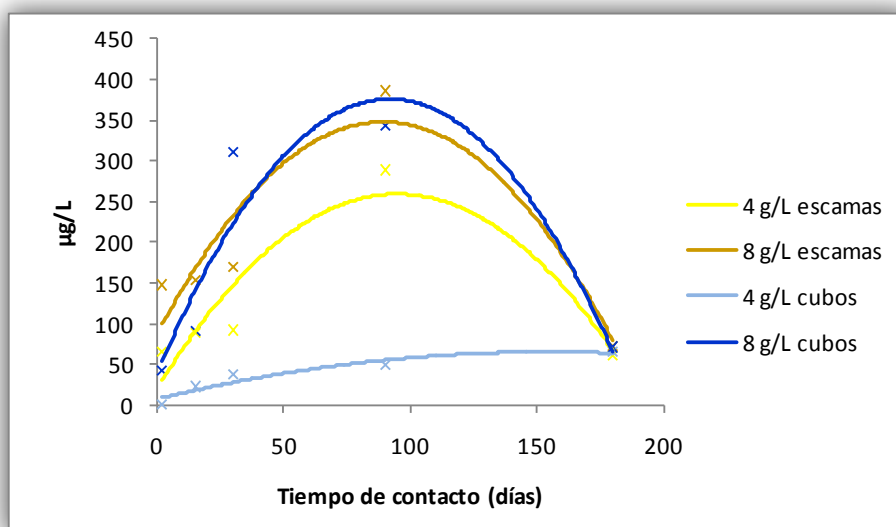


Figura 32. Líneas de tendencia del 5-metilfurfural

Por último, se ha identificado dentro del grupo de los derivados furánicos al **5-hidroximetilfurfural (HMF)**, que también deriva de la celulosa, pero debido a su elevado umbral de percepción (900 mg/L) es el menos odorante de los tres. Como puede observarse (figura 33), los contenidos extraídos de este compuesto durante el período de estudio no presentan variaciones acusadas durante los primeros 30 días de contacto. A los 90 días se aprecia un aumento similar al comentado para los anteriores aldehídos furánicos, y donde se alcanzan valores máximos cuando el tipo de viruta empleada son las escamas, próximos a 300 $\mu\text{g/L}$ para la dosis de 4 g/L y 500 $\mu\text{g/L}$ para la dosis de 8 g/L, para descender a los 180 días acusadamente. Además, la extracción del HMF es muy rápida para este tipo de viruta y con la dosis mayor ya que, como se muestra en la figura, a los 2 días de contacto se alcanzan concentraciones altas ($\approx 300 \mu\text{g/L}$) y significativamente diferente de las restantes condiciones de maceración. Por otro lado, la influencia del tipo de viruta y de la dosis empleada tiene un comportamiento similar durante los 2, 15, 30 y 90 días de contacto. Así, para cada tipo de viruta se obtienen valores significativamente superiores cuando la dosis empleada es de 8 g/L, pero se obtienen valores significativamente iguales de HMF en los vinos sintéticos macerados con 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos a los 2, 15 y 30 días de estudio. Por último, a los 180 días, únicamente se

aprecian diferencias significativas debido a la dosis empleada cuando se macera con escamas.

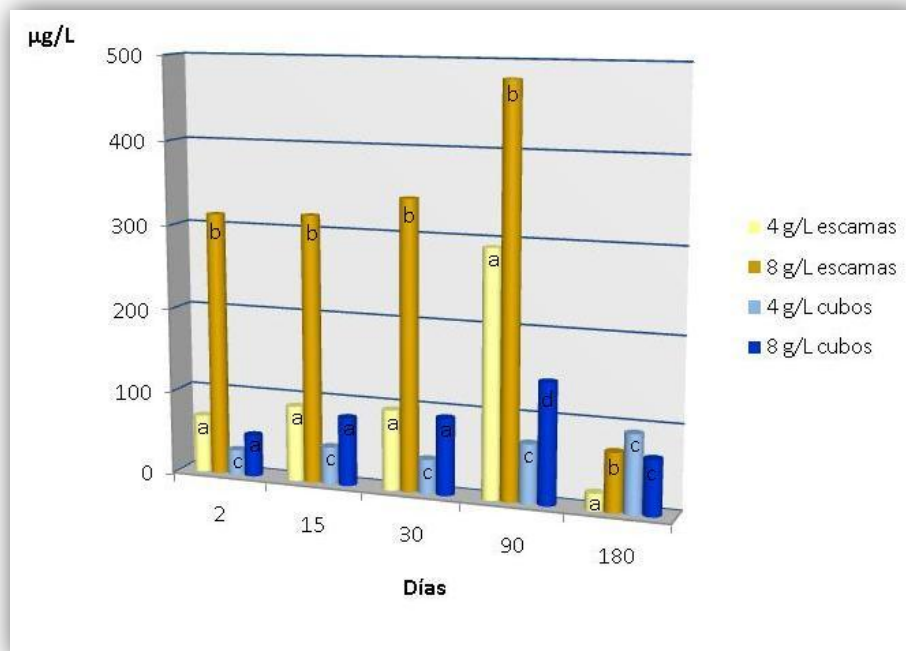


Figura 33. Evolución del contenido en 5-hidroximetilfurfural frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Las líneas de tendencia, las ecuaciones, los valores de R^2 y el tipo de regresión al que se ajustan los contenidos de 5-hidroximetilfurfural durante las experiencias de maceración se muestran en la figura 34 y en la tabla 7. Todas ellas presentan un ajuste muy bueno al tipo de regresión que se indica, destacando el de las maceraciones realizadas con 8 g/L de cubos cuyas líneas de tendencia muestran un valor de $R^2 > 0.98$.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.029t^2 + 5.26t + 21.8 (R^2 = 0.8663)$
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.035t^2 + 5.20t + 264 (R^2 = 0.9451)$
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.001t^2 + 0.515t + 31.1 (R^2 = 0.9070)$
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.010t^2 + 1.99t + 47.7 (R^2 = 0.9828)$

Tabla 7. Modelo de regresión de los contenidos en 5-hidroximetilfurfural frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Como se muestra en la figura existen varios puntos de corte entre las líneas de tendencia, indicando que se pueden obtener concentraciones similares, de HMF con condiciones diferentes de maceración. Así, un primer punto de corte se obtiene a los 2 días de contacto entre la línea de 4 g/L de escamas y 4 g/L de cubos. Próximo a los 7 días de contacto se produce un segundo cruce de líneas correspondiente a 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos. Con tiempos más largos de maceración (≈ 170 días), se observa un punto de corte entre tres líneas de tendencia, correspondientes a las maceraciones con 4 g/L de escamas, 4 g/L de cubos y 8 g/L de cubos. Por último, a los 180 días se obtienen resultados bastante próximos entre todas las condiciones excepto con la de 4 g/L de escamas, aunque el ANOVA realizado anteriormente sobre los datos demostró que la condición de 8 g/L de escamas es significativamente diferente.

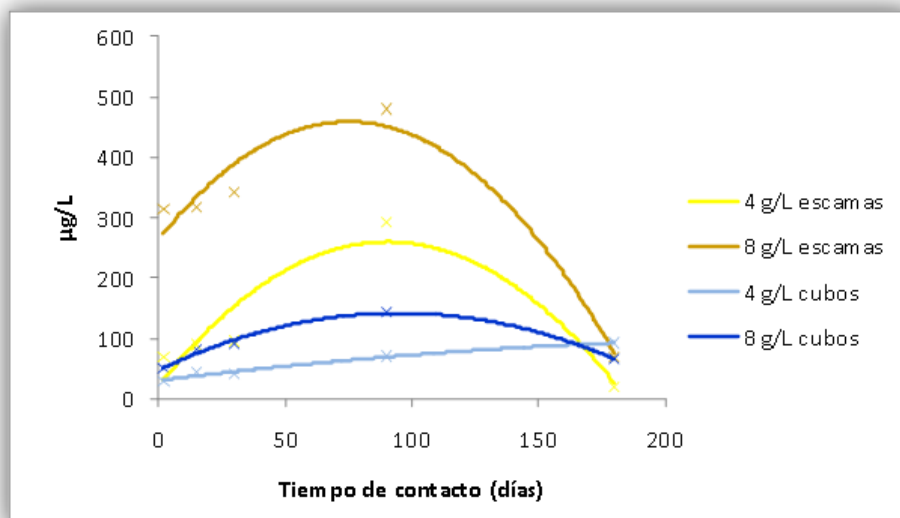


Figura 34. Líneas de tendencia del 5-hidroximetilfurfural

II.2 FENOLES VOLÁTILES

Guayacol, 4-etilguayacol, 4-etilfenol, metileugenol, eugenol y siringol son los 6 compuestos pertenecientes a la familia de los fenoles volátiles que han sido cuantificados en los vinos sintéticos macerados con virutas. La madera no tostada contiene algunos fenoles volátiles en pequeñas cantidades, sin embargo, como consecuencia del tostado, a causa de la degradación térmica de la lignina, se generan de forma importante (Boidron *et al.*, 1988; Towey y Waterhouse, 1996; Pérez-Prieto *et al.*, 2002).

El **guayacol** que contribuye al aroma de los vinos aportando notas ahumadas y tostadas, es utilizado en varios estudios como un buen indicador del grado de tostado de la madera, ya que este compuesto, junto con el 4-metilguayacol, se forma en mayor medida a altas temperaturas de tostado (Chatonnet *et al.*, 1990; Weeks y Sefton, 1999; Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006; Spillman *et al.*, 2008).

En la figura 35 se representa su evolución durante el proceso de maceración con virutas de roble. Como se puede observar, este compuesto muestra un comportamiento similar al 5-hidroximetilfurfural, con aumento

generalizado de las concentraciones hasta los 90 días de contacto y posterior descenso. Así mismo, las mayores cantidades de guayacol se extraen cuando se utilizan virutas con forma de escamas y con una dosis de 8 g/L, siendo la extracción bastante rápida, pues desde los primeros días de contacto se alcanzan concentraciones próximas a 50 µg/L. Para el resto de condiciones ensayadas los valores obtenidos fueron inferiores, no superando en ningún caso los 30 µg/L, si bien todos ellos son del orden correspondiente a una madera con tostado medio.

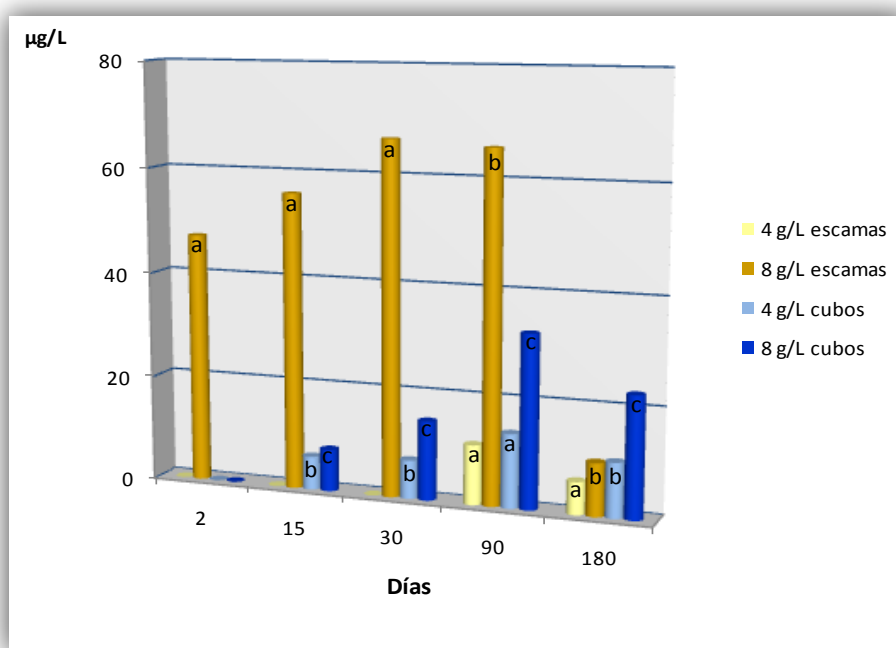


Figura 35. Evolución del contenido en guayacol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Por otro lado, la dosis de viruta marca diferencias significativas (95%) durante los 180 días de maceración, tanto para escamas como para cubos, aunque para las primeras esta diferencia es mucho más acusada. En cuanto al tipo de viruta empleada, se observa que a tiempos más altos de contacto, 90 días y 180 días, no se obtienen diferencias significativas en los contenidos de guayacol entre las maceraciones realizadas con 4 g/L de escamas y 4 g/L de

cubos para el primer tiempo, y 8 g/L de escamas y 4 g/L de cubos para el segundo.

En la tabla 8 y figura 36 se muestran las líneas de tendencia a la que mejor se ajustan las concentraciones de guayacol durante el proceso de maceración con virutas de madera. Las cuatro curvas se ajustan a una ecuación polinómica de segundo grado y, excepto la correspondiente a 4 g/L de escamas que muestra un $R^2 \approx 0.83$, las tres restantes presentaron un $R^2 > 0.94$, indicando un excelente ajuste de las mismas.

Como se puede observar, se obtienen resultados similares en cuanto a concentración de guayacol en los puntos de corte entre curvas. Aunque, a los dos días de contacto se obtiene uno de estos puntos de corte entre las maceraciones realizadas con 4 g/L de cubos y 8 g/L de cubos, no se comentarán dadas las cifras tan bajas que presentan. Aproximadamente a los 170 días se obtiene otro cruce entre las curvas correspondientes a los vinos sintéticos macerados con 8 g/L de escamas y 8 g/L de cubos. Por último, a los 180 días, y coincidiendo con los comentarios anteriores del ANOVA correspondiente, las líneas de tendencia de las maceraciones realizadas con 4 g/L de cubos y 8 g/L de escamas asimismo se cruzan, lo que parece indicar que a tiempos más altos de contacto estas condiciones de maceración dan resultados semejantes para este compuesto.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.001t^2 + 0.218t + 2.59$ ($R^2 = 0.8292$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.048t^2 + 65.1t + 47.8$ ($R^2 = 0.9906$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.001t^2 + 0.248t + 0.952$ ($R^2 = 0.9453$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.003t^2 + 61.6t + 0.992$ ($R^2 = 0.9997$)

Tabla 8. Modelo de regresión de los contenidos en guayacol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

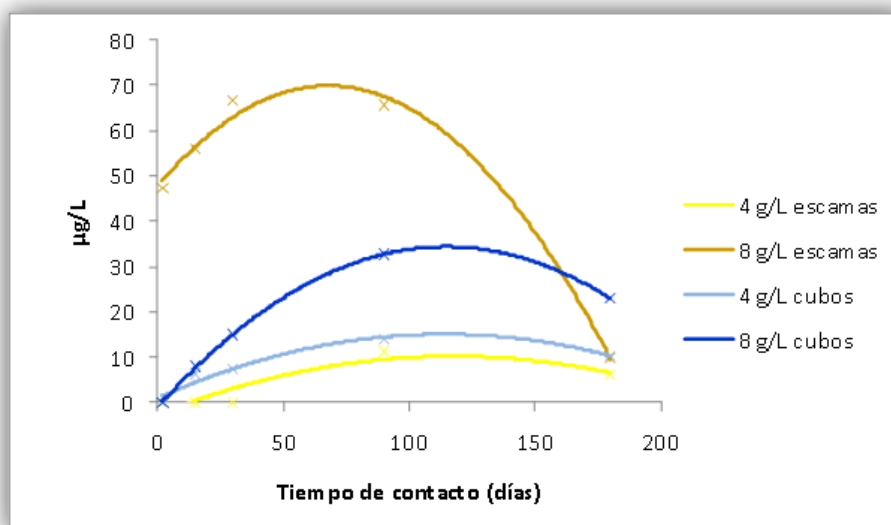


Figura 36. Líneas de tendencia del guayacol

El **4-etilguayacol** (figura 37), con aromas a tostado y especiado, únicamente se extrae en los vinos sintéticos a los 180 días de maceración. Para cada tipo de viruta estudiada, escamas y cubos, los contenidos más altos se

obtienen con la dosis de 8 g/L, siendo significativamente diferentes (95%) de los de 4 g/L. En cuanto al tipo de viruta, para una misma dosis añadida, se extraen concentraciones mayores en las experiencias realizadas con escamas. Sin embargo, como se aprecia en la figura, los resultados obtenidos con 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos fueron estadísticamente iguales.

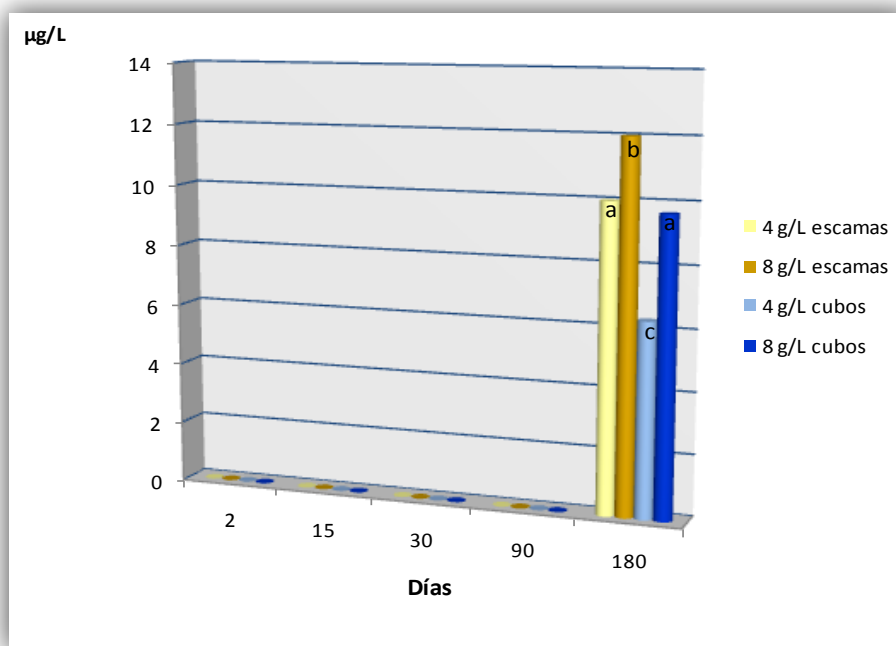


Figura 37. Evolución del contenido en 4-etilguayacol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

En cualquier caso, este fenol volátil no va a desempeñar un papel relevante en el aroma del vino, ya que los valores máximos extraídos ($\approx 12 \mu\text{g/L}$) están muy por debajo de su umbral de percepción. Este hecho debe considerarse favorable ya que según Chatonnet *et al.* (1992) y Fernández de Simón *et al.* (2008), el 4-etilguayacol cuando alcanza concentraciones superiores a su umbral de percepción, o se refuerza su impacto sensorial por la presencia de otros compuestos aromáticos, aporta olores desagradables a fenólico, beicon y humo. Para este compuesto no se muestra la figura correspondiente a las líneas de tendencia dado que solo se obtienen valores cuantificables en un único punto (180 días).

Los aromas a cuero y a caballo detectados en el vino son atribuidos generalmente a la presencia de **4-etilfenol**. Los contenidos extraídos durante las experiencias de maceración de virutas en vino sintético se muestran en la figura 38. La cinética de extracción de este compuesto es diferente según el tipo de viruta empleada, ya que con los cubos se obtienen cantidades apreciables desde los 15 días de contacto, mientras que con las escamas se detectan únicamente a los 180 días de maceración. La máxima concentración de este fenol ($\approx 40 \mu\text{g/L}$) se obtiene al final del estudio en las experiencias realizadas con 8 g/L de cubos, cantidad que duplica a la obtenida para las restantes concentraciones. La dosis de viruta empleada da lugar a valores significativamente diferentes ($p < 0.05$) en los vinos sintéticos macerados con cubos, siendo más altos los obtenidos con 8 g/L. Por el contrario, los macerados con escamas alcanzaron valores estadísticamente iguales en el único punto donde se encontraron.

Como se muestra en la tabla 9 y figura 39 sólo se han dibujado las líneas de tendencia para los vinos sintéticos macerados con cubos ya que como se ha mencionado anteriormente, en los macerados con escamas solo se ha detectado 4-etilfenol en el punto final (180 días). Los contenidos de éste fenol volátil durante las maceraciones con cubos, para las dos dosis empleadas, se ajustan adecuadamente ($R^2 \approx 0.9$) a una curva polinómica de segundo grado y sin que exista ningún punto de corte entre ellas.

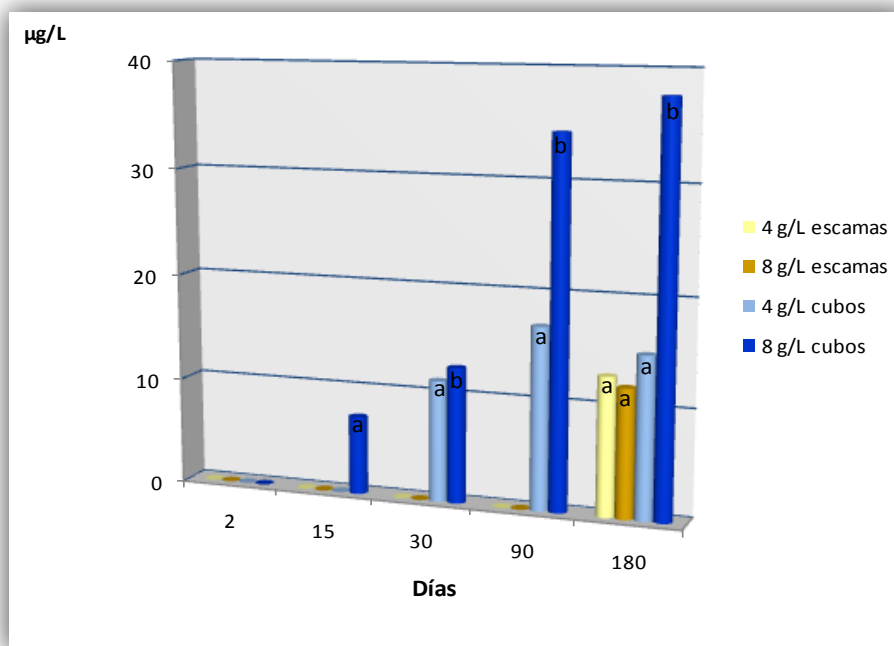


Figura 38. Evolución del contenido en 4-etilfenol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

DOSIS DE VIRUTA	DOSIS DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.001t^2 + 0.339t - 1.29$ ($R^2 = 0.9981$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.002t^2 + 0.565t - 1.33$ ($R^2 = 0.8983$)

Tabla 9. Modelo de regresión de los contenidos en 4-etilfenol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

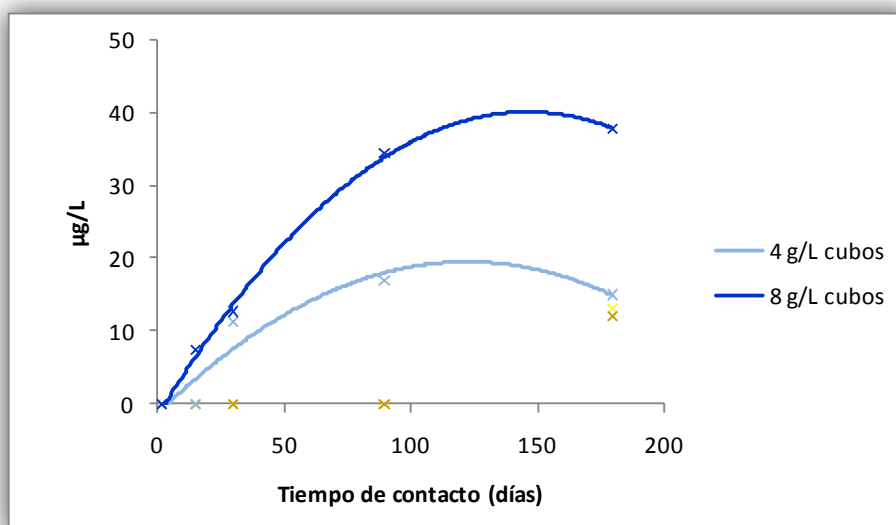


Figura 39. Líneas de tendencia del 4-etilfenol

Al igual que el 4-etilguayacol, el **metileugenol** (figura 40) es cedido por las virutas de madera únicamente al final del proceso de maceración. El ANOVA realizado sobre los datos muestra que existen diferencias significativas ($p < 0.05$) según la dosis utilizada para cada tipo de viruta. Por otro lado, los valores más altos se alcanzan con la dosis de 8 g/L de viruta ($\approx 18 \mu\text{g/L}$), no existiendo diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas en los vinos sintéticos macerados con la misma dosis y diferente tipo de viruta.

Al tener únicamente datos cuantificados a los 180 días de contacto tampoco en este caso se representan las curvas de tendencia correspondientes.

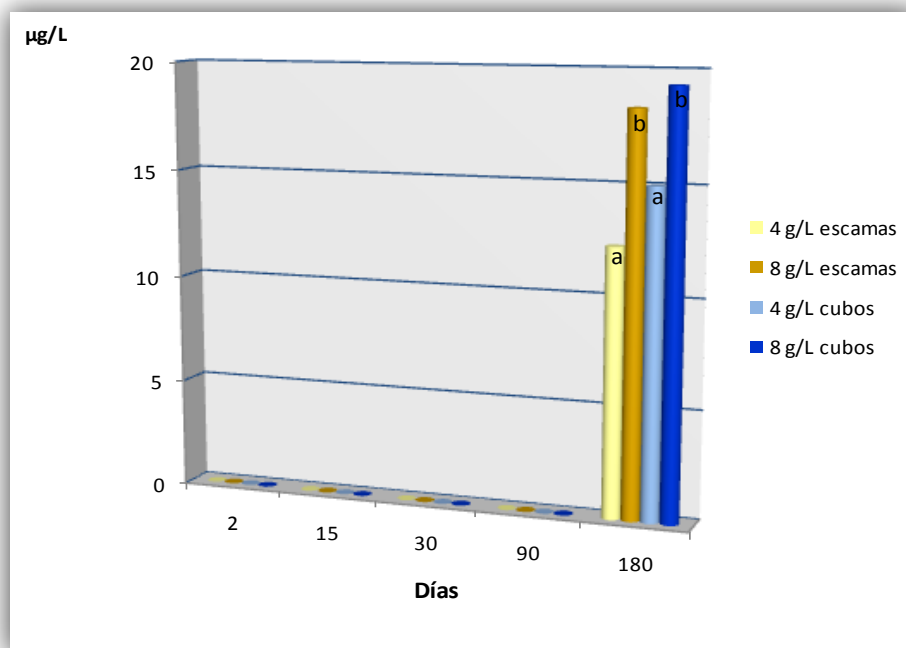


Figura 40. Evolución del contenido en metileugenol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

El **eugenol** es el compuesto responsable del característico aroma a la especia clavo. Se encuentra de forma natural en la madera y también se forma por termodegradación de la lignina durante el tostado. Como se observa en la figura 41, los contenidos de eugenol extraídos de las virutas de roble, tanto escamas como cubos, aumentan con el tiempo de contacto. Además, para una misma dosis de viruta, los vinos sintéticos macerados con cubos muestran concentraciones significativamente superiores a los macerados con escamas durante todo el estudio, alcanzándose valores máximos próximos a 28 µg/L a los 90 y 180 días de contacto, para la dosis mayor de viruta adicionada (8 g/L) .

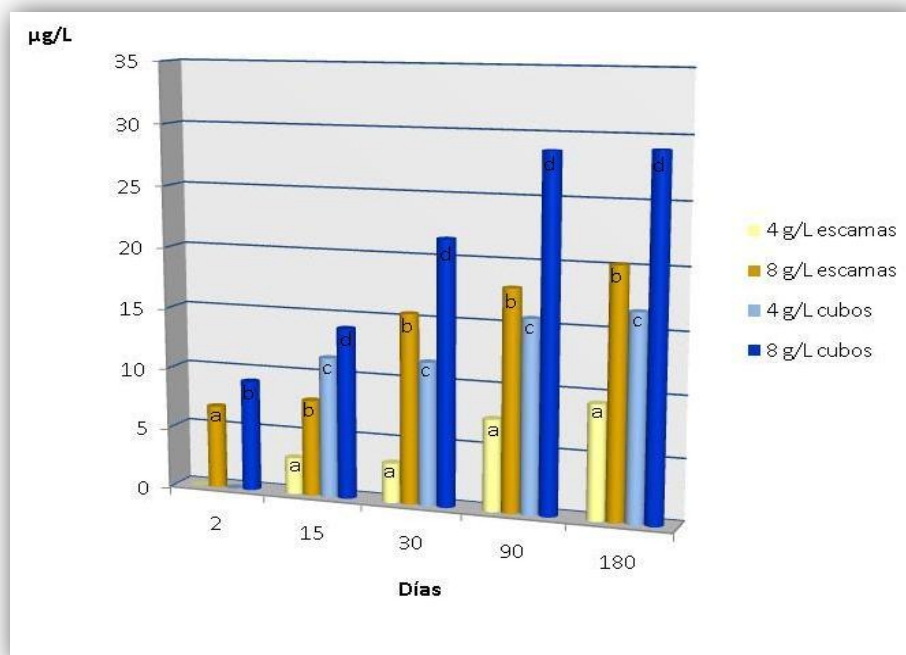


Figura 41. Evolución del contenido en eugenol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Las ecuaciones correspondientes al modelo de regresión al que mejor se ajusta la evolución del contenido en eugenol se encuentran en la tabla 10. Todas ellas se ajustan a una curva polinómica de orden dos con un $R^2 > 0.93$, excepto la curva correspondiente a las maceraciones realizadas con 4 g/L de cubos que se ajusta a una curva logarítmica ($R^2 = 0.8930$). Además, la figura 42 muestra las líneas de tendencia a la que mejor se ajustan las concentraciones del eugenol durante los ensayos de maceración con virutas de roble en vino sintético. Como se observa en la figura, no existe ningún punto de corte entre las líneas de tendencia, por lo que es difícil obtener cantidades similares de este compuesto con las diferentes condiciones de maceración ensayadas. Este diferente comportamiento, tanto según la dosis como el tipo de viruta añadido, podría ser ventajoso ya que permitiría usar al eugenol como compuesto control de la evolución de las maceraciones con virutas de roble.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.0003t^2 + 0.11t + 0.43$ ($R^2 = 0.9743$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.0007t^2 + 0.20t + 6.83$ ($R^2 = 0.8930$)
4 g/L	cubos	LOGARÍTMICA: $C (\mu\text{g/L}) = -3.65\ln t - 1.04$ ($R^2 = 0.9383$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.0013t^2 + 0.348t + 9.60$ ($R^2 = 0.9641$)

Tabla 10. Modelo de regresión de los contenidos en eugenol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

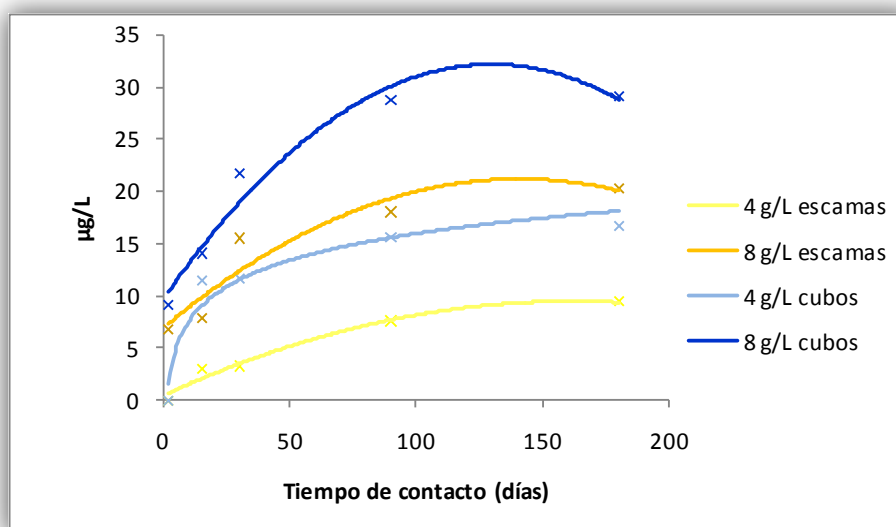


Figura 42. Líneas de tendencia del eugenol

Los contenidos de **siringol** extraídos durante las experiencias de maceración se muestran en la figura 43. Sus niveles aumentan de forma generalizada hasta los 90 días de contacto, tanto en los vinos sintéticos macerados con escamas como con cubos, y para las dos dosis de viruta

ensayadas. A partir de este punto se observa una pérdida acusada de siringol en todas las condiciones ensayadas, aunque más acusada en los vinos macerados con la dosis menor de viruta (4 g/L). Descensos similares a medida que aumenta el tiempo de contacto fueron obtenidos por Chatonnet *et al.* (1999) y Cadahía *et al.* (2003) con virutas de madera de roble francés y americano respectivamente.

A los 2 días de contacto sólo se extrae siringol con las virutas en forma de cubo, alcanzándose valores inferiores a 25 µg/L para las dos dosis empleadas, siendo éstos con la dosis de 8 g/L significativamente superiores a los de 4 g/L. Cuando el tiempo de contacto es de 15 días se produce un aumento acusado de siringol al macerar con 8 g/L de escamas, llegándose a alcanzar valores próximos a 85 µg/L. Sin embargo, para el resto de condiciones ensayadas los valores son próximos a 40 µg/L y estadísticamente iguales. Posteriormente, tras 30 días de estudio, los resultados obtenidos son muy similares a los anteriormente comentados a los 15 días, excepto que los contenidos de siringol que se alcanzan en los vinos sintéticos macerados con 4 g/L de escamas aumentan hasta aproximadamente 50 µg/L, siendo por tanto significativamente diferentes de los restantes.

Como ya se ha comentado anteriormente la máxima extracción (≈ 102 µg/L) de este compuesto se produce a los 90 días de contacto en los vinos sintéticos macerados con 8 g/L de escamas o cubos, indistintamente, ya que no existen diferencias significativas entre sus valores. Aunque con concentraciones inferiores, comentarios similares se pueden aplicar a la dosis de 4 g/L.

Por último, al final del estudio, se alcanzan contenidos significativamente diferentes (95%), tanto por el tipo de viruta empleada como por la dosis de ésta añadida. Además, en este punto, cuando se emplea la dosis de 8 g/L se extraen cantidades mayores de siringol, con ambos tipos de virutas, que cuando se añaden 4 g/L.

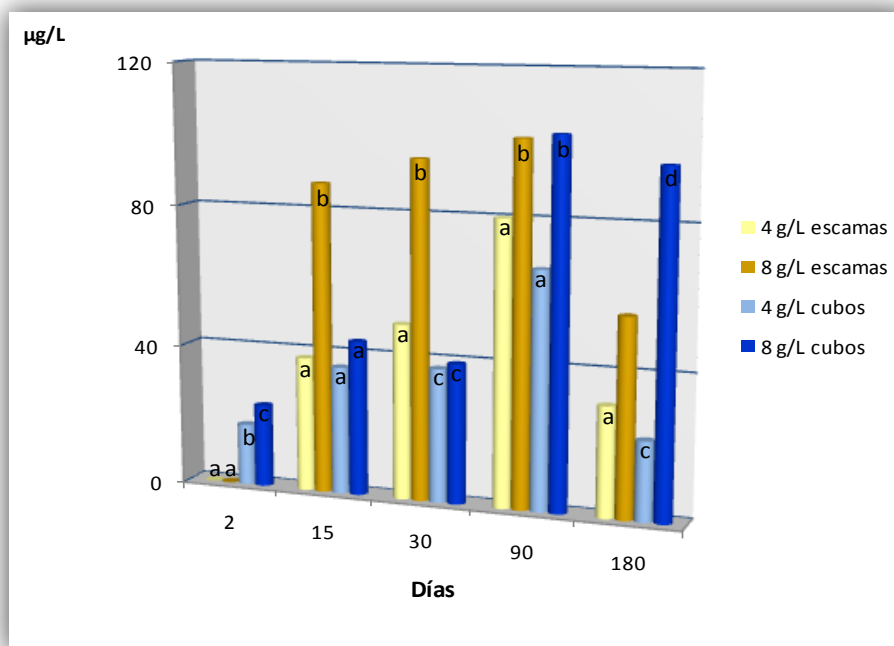


Figura 43. Evolución del contenido en siringol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

En la tabla 11 y figura 44 se muestran las ecuaciones y las líneas de tendencia a la que mejor se ajustan las concentraciones de siringol durante los ensayos de maceración con virutas de roble en vino sintético. Todas ellas se ajustan a una curva polinómica de orden dos con un $R^2 > 0.9$, excepto la curva correspondiente a las maceraciones realizadas con 8 g/L de escamas cuyo ajuste a este tipo de curva no es muy alto ($R^2 = 0.6021$). Por ello, las conclusiones que se obtengan para esta condición de maceración hay que tomarlas con cierta precaución.

Como se observa en la figura, únicamente se producen dos puntos de corte entre las líneas de tendencia durante el período de estudio, los cuales indican similitud en los resultados obtenidos. El primero de ellos, próximo a los 22 días de contacto entre las curvas correspondientes a las maceraciones con 4 g/L de escamas y 4 g/L de cubos. El segundo tiene lugar alrededor de los 130 días de contacto entre las líneas de tendencia de las maceraciones realizadas con 8

g/L de escamas y 8 g/L de cubos, si bien este punto es poco significativo por lo señalado anteriormente.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.008t^2 + 1.60t + 6.07$ ($R^2 = 0.9393$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.009t^2 + 1.84t + 30.9$ ($R^2 = 0.6021$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.006t^2 + 1.05t + 16.3$ ($R^2 = 0.9620$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.005t^2 + 1.32t + 18.1$ ($R^2 = 0.9452$)

Tabla 11. Modelo de regresión de los contenidos en siringol frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

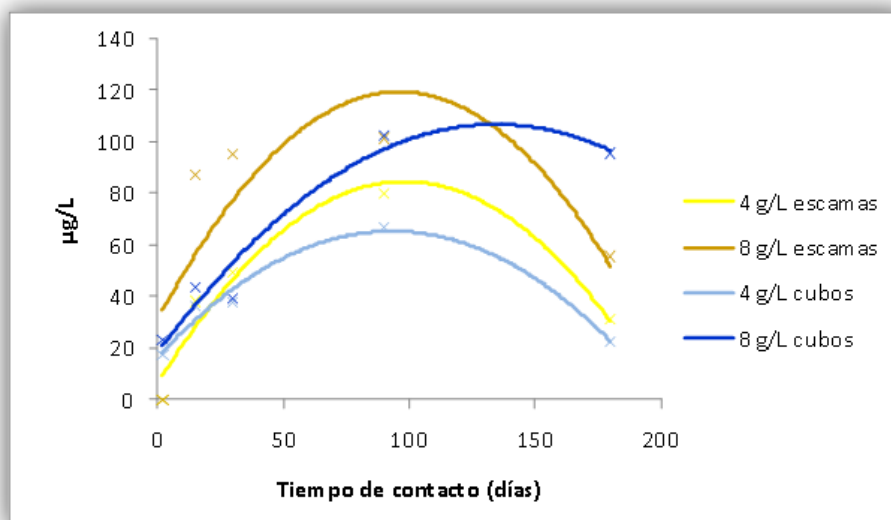


Figura 44. Líneas de tendencia del siringol

II.3 LACTONAS DEL ROBLE

Generalmente, se ha considerado que los isómeros *cis* y *trans* de la β -metil- γ -octalactona (lactona del roble o lactona del whisky) son en gran parte responsables del carácter maderizado en los vinos, con notas que recuerdan principalmente a coco, vainilla y madera tostada. Sin embargo, Chatonnet *et al.* (1990) señalan que el carácter maderizado de un vino está correlacionado positivamente con su contenido en *cis*-lactona del roble, mientras que el isómero *trans*, el cual generalmente está presente en menor concentración y tiene un alto umbral de percepción (Pollnitz, 2000), contribuye con aromas herbáceos y, en menor medida, al maderizado. A continuación se muestran los valores obtenidos para estos dos isómeros durante las distintas experiencias de maceración realizadas.

Como se observa en la figura 45, la **Z-lactona del roble** muestra una evolución diferente según el tipo de viruta empleada. Cuando se utilizan escamas las concentraciones de esta lactona en los vinos sintéticos aumentan hasta los 90 días, alcanzando valores próximos a 125 $\mu\text{g/L}$ para la dosis de 4 g/L y a 250 $\mu\text{g/L}$ para la de 8 g/L. Posteriormente, a los 180 días, se observa un acusado descenso. Sin embargo, cuando las maceraciones se realizan con cubos, los valores extraídos a los 2 días de contacto se mantienen prácticamente constantes durante todo el estudio y para ambas dosis. Durante los 180 días y para los dos tipos de viruta, los contenidos de este isómero son mayores para la dosis de 8 g/L.

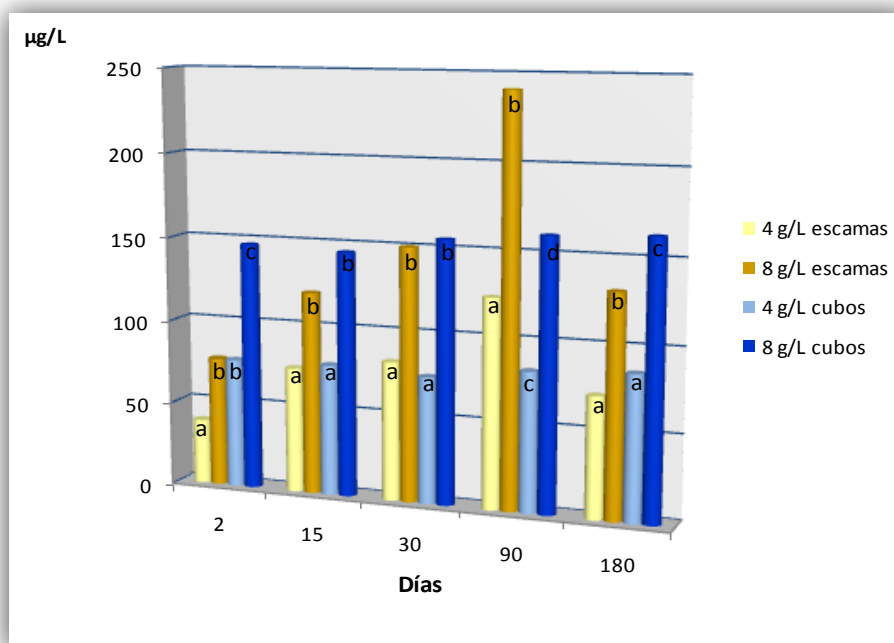


Figura 45. Evolución del contenido en Z-lactona del roble frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Por otro lado, si se observa de forma puntual cada tiempo de contacto se puede señalar que al inicio de los ensayos de maceración (2 días), y para una misma dosis de viruta, los cubos son más efectivos cediendo este compuesto que las escamas. Además, el ANOVA realizado muestra que los valores correspondientes a las maceraciones realizadas con 8 g/L escamas y 4 g/L cubos son estadísticamente iguales ($p < 0.05$). A los 15 días de contacto no existen diferencias significativas entre escamas y cubos, para una misma dosis de viruta, siendo más altas las concentraciones de Z-lactona del roble que se extraen cuando se macera con la dosis de viruta mayor (8 g/L). Estos mismos comentarios se pueden aplicar a los 30 días de estudio ya que los contenidos son muy similares a los alcanzados a los 15 días y, por lo tanto los resultados del análisis también. Como ya se ha mencionado anteriormente, a los 90 días de estudio se alcanzan los valores más altos, siendo además todos ellos significativamente diferentes. Por último, a los 180 días de contacto y cuando se emplea la dosis de 4 g/L, las cantidades de Z-lactona que se extraen con las escamas y con los cubos son significativamente iguales. Sin embargo, con la dosis

de 8 g/L los valores alcanzados con los cubos son significativamente más altos ($p < 0.05$) que los alcanzados con las escamas.

En la tabla 12 y figura 46 se muestran las ecuaciones y el R^2 de las líneas de tendencia a la que mejor se ajustan los valores de la Z-lactona del roble. Excepto la línea de tendencia correspondiente a 4 g/L de cubos que se ajusta a una recta, las restantes lo hacen a una curva polinómica de segundo grado y con un $R^2 > 0.93$. Como se aprecia en la figura son cuatro los puntos de corte entre las líneas de tendencia, por lo que empleando diferentes condiciones de maceración se pueden obtener contenidos similares del isómero Z de la lactona del roble. Tres de éstos se producen antes de los 30 días de estudio y el cuarto próximo a los 180 días.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.008t^2 + 1.69t + 41.6 (R^2 = 0.9639)$
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.031t^2 + 6.10t + 38.2 (R^2 = 0.9358)$
4 g/L	cubos	LINEAL: $C (\mu\text{g/L}) = -0.056t + 76.3 (R^2 = 0.8605)$
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.005t^2 + 0.676t + 146 (R^2 = 0.9970)$

Tabla 12. Modelo de regresión de los contenidos en Z-lactona del roble frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

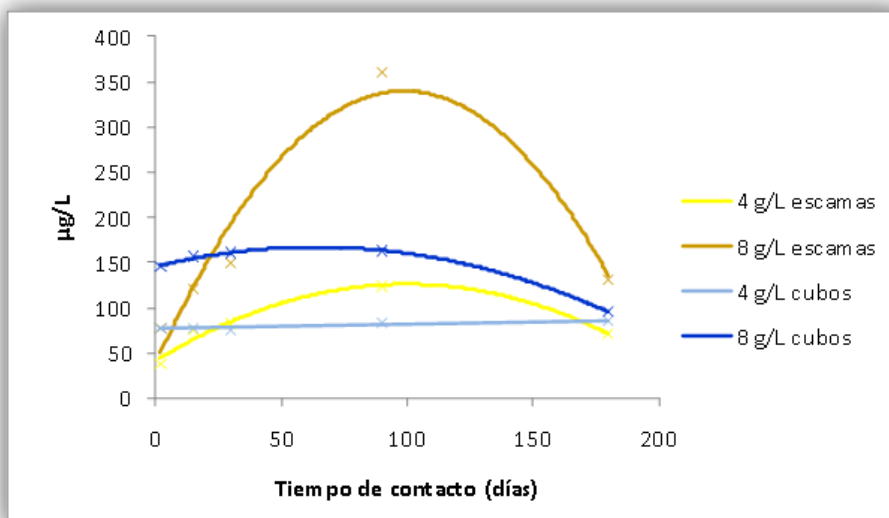


Figura 46. Líneas de tendencia de la Z-lactona del roble

En el grupo primero se incluyen los puntos de corte entre las líneas de tendencia de las maceraciones realizadas con 8 g/L de escamas y 4 g/L de cubos, con 8 g/L de escamas y 8 g/L de cubos y con 4 g/L de escamas y 4 g/L de cubos. El cuarto punto de corte se produce entre las líneas trazadas para las maceraciones de 4 g/L de escamas y 4 g/L de cubos.

La evolución de los contenidos en **E-lactona del roble** (figura 47) durante el período de estudio tiene un comportamiento ligeramente diferente dependiendo del tipo y dosis de viruta. En los vinos sintéticos macerados con 4 g/L de escamas se observa un aumento continuado de las concentraciones de este isómero con el tiempo de contacto, más lento a partir de los 30 días. Cuando se macera con este mismo tipo de viruta y la dosis mayor (8 g/L) los valores aumentan hasta alcanzar a los 30 días una concentración próxima a 55 µg/L, que se mantiene constante hasta los 180 días de estudio. Los vinos sintéticos macerados con cubos muestran un aumento generalizado de la E-lactona del roble hasta los 90 días de contacto. Posteriormente, para la dosis más baja los valores alcanzados se mantienen prácticamente constantes y para la más alta se aprecia un ligero descenso.

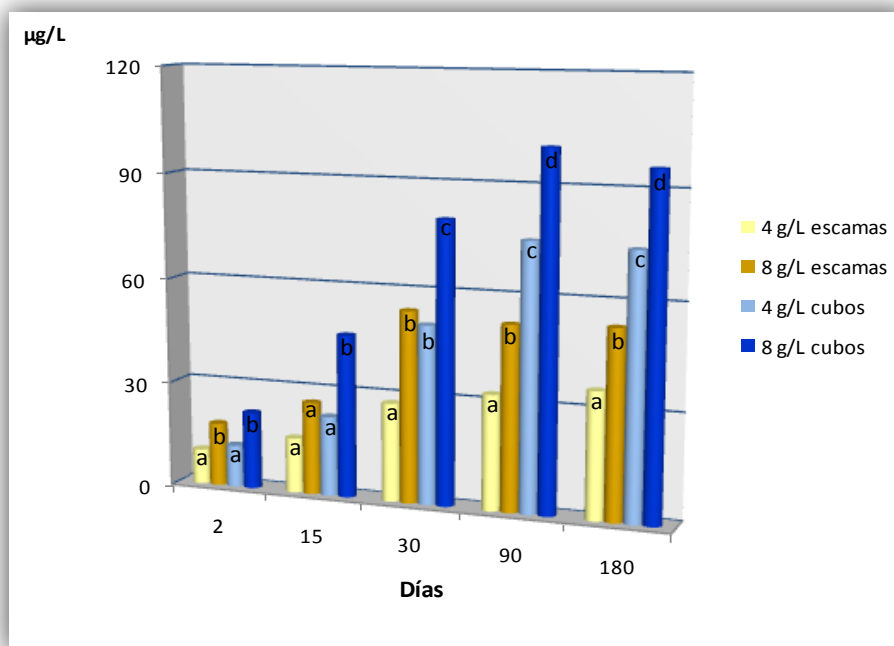


Figura 47. Evolución del contenido en *E*-lactona del roble frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

El ANOVA realizado para cada tiempo de contacto muestra que a los 2 días no existen diferencias significativas (95%) entre los dos tipos de virutas ensayadas, para una misma dosis. Después de 15 días de maceración los valores de *E*-lactona se igualan, y sólo el valor alcanzado en los vinos sintéticos macerados con 8 g/L de cubos ($\approx 45 \mu\text{g/L}$) es significativamente superior a los restantes. Posteriormente (30 días), para cada tipo de viruta, la cantidad de lactona extraída es significativamente mayor ($p < 0.05$) en los vinos sintéticos a los que se le añade la dosis de 8 g/L, sin embargo, se obtienen resultados estadísticamente iguales en los macerados con 8 g/L de escamas y 4 g/L de cubos. A los 90 y 180 días de contacto los resultados obtenidos para cada tipo y dosis de viruta son significativamente diferentes. Destacan los vinos sintéticos macerados con cubos que alcanzan los valores más altos ($> 75 \mu\text{g/L}$).

Las líneas de tendencia, las ecuaciones y sus respectivas R^2 se muestran en la figura 48 y tabla 13. Excepto las maceraciones con 4 g/L de cubos, que se

ajustan mejor a una función polinómica de segundo grado, las otras tres lo hacen a una función potencial.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POTENCIAL: $C (\mu\text{g/L}) = 8.11t^{0.3027} (R^2 = 0.9346)$
8 g/L		POTENCIAL: $C (\mu\text{g/L}) = 15.5t^{0.2649} (R^2 = 0.8251)$
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.004t^2 + 1.15t + 10.9 (R^2 = 0.9687)$
8 g/L		POTENCIAL: $C (\mu\text{g/L}) = 18.7t^{0.3526} (R^2 = 0.9259)$

Tabla 13. Modelo de regresión de los contenidos en E-lactona del roble frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

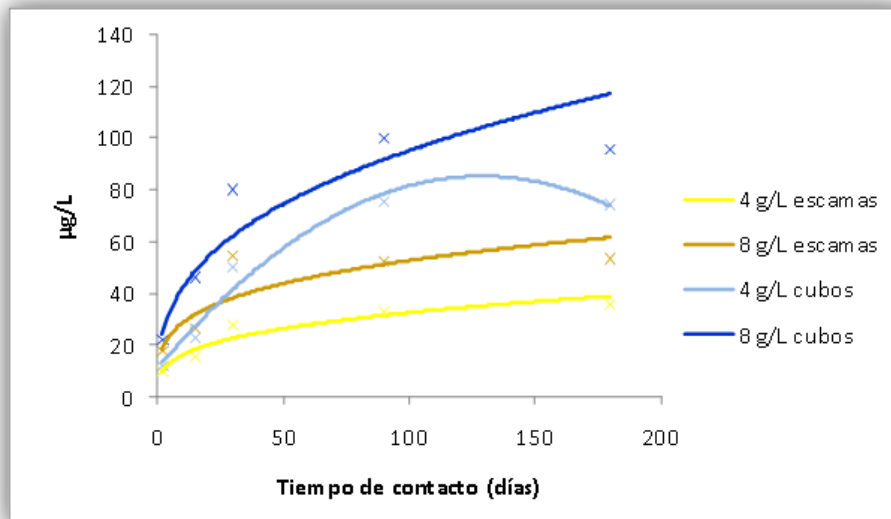


Figura 48. Líneas de tendencia de la E-lactona del roble

Como se aprecia en la figura, para esta lactona sólo se obtiene un único punto de corte, el cual se obtiene próximo los 30 días de contacto entre las líneas de tendencia correspondientes a 8 g/L de escamas y 4 g/L de cubos.

II.4 ALDEHÍDOS FENÓLICOS

La **vanillina** ha sido el único aldehído fenólico identificado en las experiencias realizadas con virutas de roble en vino sintético. Su origen está relacionado con la degradación térmica de la lignina durante el proceso de tostado de la madera, aunque probablemente también pueda formarse por otros mecanismos (Pollnitz, 2000; Ancín-Azpilicueta *et al.*, 2007). Este compuesto es el principal responsable de la nota aromática a vainilla, siendo su umbral de percepción de 65 µg/L.

Como puede observarse en la figura 49, se extrae más cantidad de vanillina cuando se utilizan virutas con forma de escamas, para las dos concentraciones ensayadas, excepto a los 180 días de contacto donde la cantidad extraída en las maceraciones realizadas con 8 g/L de escamas presenta valores prácticamente iguales a los extraídos en las maceraciones con cubos. Algunos autores señalan que el tamaño de las virutas puede influir en la formación de vanillina durante el tostado de la madera, de manera que las piezas de dimensiones más pequeñas, como las escamas, son más combustibles y por lo tanto más vanillina se puede formar (Campbell *et al.*, 2005). Sin embargo, otros autores afirman que si el tamaño de la viruta es menor de 5 mm, pueden tener lugar pérdidas por evaporación de este compuesto antes del contacto con la disolución (Bautista-Ortín *et al.*, 2008).

Para ambos tipos de virutas de roble (escamas y cubos) se observa un aumento generalizado de la cantidad de vanillina extraída hasta los 90 días de contacto, obteniéndose valores superiores a 700 µg/L para los vinos macerados con escamas y a 375 µg/L para los macerados con cubos. Estas altas cantidades de vanillina son debidas al tostado medio al cual son sometidas las virutas de roble comerciales utilizadas en este estudio. En este sentido, autores como Chatonnet *et al.* (1989, 1999) y Gómez-Plaza *et al.* (2004) observan que, en general, virutas con un grado de tostado medio aportan concentraciones

mayores de vanillina que virutas con un grado de tostado medio-fuerte. A partir de los 90 días, se observa un descenso de las concentraciones de este compuesto para todas las condiciones ensayadas, excepto cuando se añaden 4 g/L de cubos donde se aprecia un ligero aumento. De cualquier forma, cabe mencionar que durante todo el proceso de maceración, y para las distintas experiencias realizadas, la vanillina superó su umbral de percepción. Este hecho confirma la influencia tan relevante que este compuesto, junto con las lactonas, tiene en el aroma de los vinos sintéticos macerados con virutas (Martínez *et al.*, 2006).

El análisis de varianza ANOVA, realizado al 95% de nivel de confianza para cada tiempo de contacto, muestra que a los 2 días no existen diferencias significativas entre los valores de vanillina extraídos en los vinos sintéticos macerados con 4 y 8 g/L de escamas, mientras que sí existen cuando se macera con cubos.

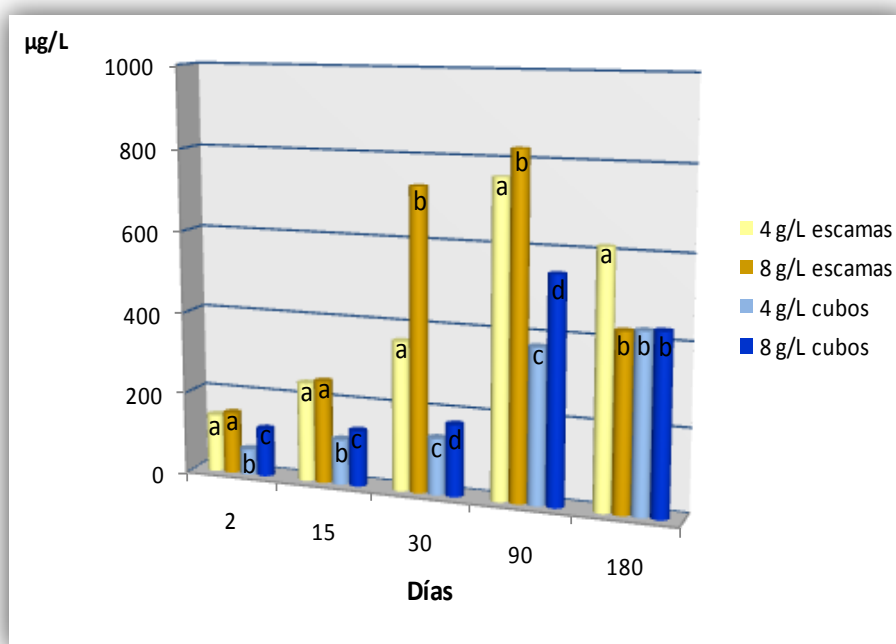


Figura 49. Evolución del contenido en vanillina frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Resultados similares se obtienen a los 15 días, mientras que a los 30 días de estudio los contenidos de vanillina alcanzados para cada condición de maceración son significativamente diferentes, tanto por el tipo de viruta empleada como por la dosis de la misma añadida. Asimismo, aunque con valores superiores, las diferencias significativas debidas tanto al tipo de viruta como a la dosis se mantienen a los 90 días. Por último, a los 180 días de contacto se obtienen valores estadísticamente iguales entre los vinos sintéticos macerados con escamas con una dosis de 8 g/L y con cubos con ambas dosis.

En la figura 50 y tabla 14 se muestran las líneas de tendencia correspondiente a cada una de las condiciones de maceración ensayadas, así como las ecuaciones y los valores de R^2 correspondientes. Todas ellas se ajustan a una función polinómica de orden dos y, excepto el R^2 de la línea de tendencia del vino sintético macerado con 8 g/L de escamas, que presenta un valor de 0.8381, los restantes son superiores a 0.91, lo cual pone de manifiesto el excelente ajuste de los resultados obtenidos a este tipo de función.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.041t^2 + 10.2t + 106$ ($R^2 = 0.9976$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.077t^2 + 15.3t + 147$ ($R^2 = 0.8381$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.015t^2 + 4.95t + 36.1$ ($R^2 = 0.9846$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $C (\mu\text{g/L}) = -0.032t^2 + 7.94t + 42.6$ ($R^2 = 0.9199$)

Tabla 14. Modelo de regresión de los contenidos en vanillina frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino sintético

Como se aprecia en la figura, se producen dos puntos de corte entre diferentes líneas de tendencia durante el período de estudio, lo que en principio supone una similitud en las cantidades de vanillina extraídas. El primero de ellos

se produce a los 150 días de estudio aproximadamente, entre las líneas de tendencia correspondientes a las maceraciones realizadas con escamas. El segundo de ellos tiene lugar a los 180 días entre las líneas de tendencia a las que se ajustan las maceraciones realizadas con 8 g/L de escamas y con ambas dosis de cubos.

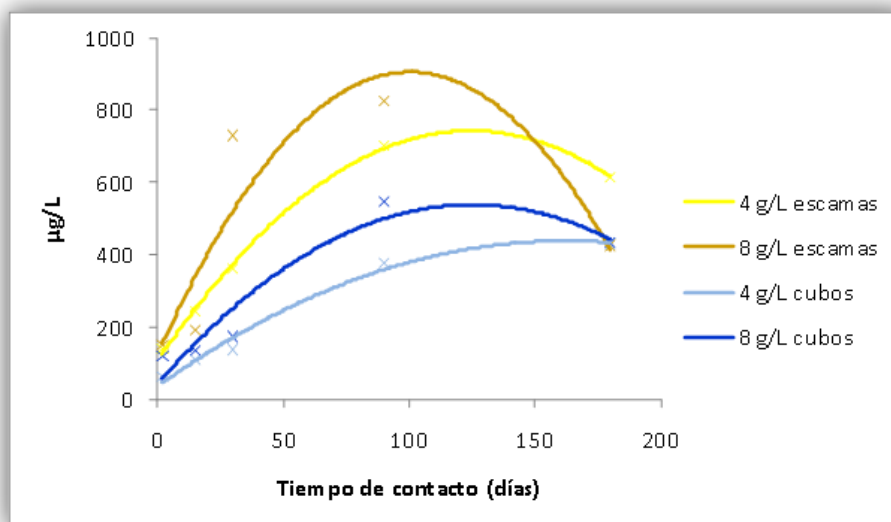


Figura 50. Líneas de tendencia de la vanillina

Con objeto de encontrar diferencias entre los compuestos extraídos de las virutas de madera debidas al tipo de viruta utilizada se ha realizado, para cada una de las dosis empleada, un análisis de componentes principales (ACP) tomando como variables los contenidos en furfural, 5-metilfurfural, 5-hidroximetilfurfural, guayacol, 4-etilguayacol, 4-etilfenol, metileugenol, eugenol, siringol, *E* y *Z*-lactona del roble y vanillina durante los 180 días de estudio. Las puntuaciones de los vinos sintéticos macerados con una dosis de 4 g/L y 8 g/L de viruta sobre las dos primeras componentes se muestran en las figuras 51 y 52, respectivamente.

Como puede observarse en la figura 51, las dos primeras componentes extraídas (CP1 y CP2) explican conjuntamente el 76.8% de la variabilidad total, recayendo sobre la CP1 el 43.3%. Esta componente está influenciada principalmente por el guayacol, el siringol y la vanillina, mientras que la CP2 lo

está por el 4-etilfenol, el metileugenol y el 4-etilguayacol. Las puntuaciones de las muestras sobre la CP1 permiten separar a los vinos sintéticos en 5 grupos ordenados, excepto los macerados a los 180 días, por el tiempo de contacto. El primero incluye a los vinos sintéticos macerados con escamas y cubos durante 2 días, que muestran además valores iguales de CP2. En el segundo se incluyen los vinos sintéticos macerados durante 15 y 30 días con ambos tipos de virutas, si bien hay que señalar que los vinos sintéticos macerados con cubos se separan ligeramente de los macerados con escamas, dado el alto porcentaje de varianza que recae sobre la CP2 (33.5%). El tercer grupo agrupa a los vinos sintéticos mantenidos con escamas y con cubos tras 180 días de contacto, si bien estos últimos presentan un valor de CP1 algo mayor debido principalmente a la influencia del guayacol y el siringol como ya se comentó anteriormente. Además, para este tiempo de contacto, se extraen cantidades mayores cuando el tipo de viruta empleada es con forma de cubo.

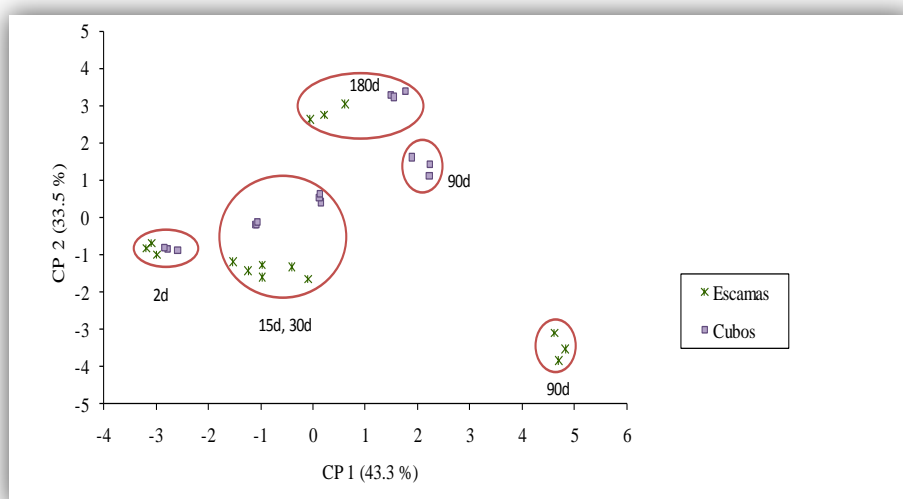


Figura 51. Puntuaciones de las muestras con una dosis de viruta de 4 g/L sobre las dos primeras componentes

Por último, en el cuarto y quinto grupo se encuentran, respectivamente, los vinos sintéticos macerados con escamas y cubos durante 90 días. Como se observa en la figura, los macerados con escamas son los que más se separan del resto de condiciones ensayadas mostrando los valores más altos de la CP1 y los

más bajos de la CP2. Las puntuaciones de las muestras correspondientes a los vinos sintéticos macerados con 8 g/L de virutas en el plano definido por las dos primeras componentes extraídas (CPs) se muestran en la figura 52. CP1 y CP2 acumulan conjuntamente el 71.8% de la varianza total. La CP1 (37.0%), influenciada principalmente por el siringol y la vanillina, discrimina las muestras por el tiempo de contacto, presentando los vinos sintéticos macerados durante 90 días las características aromáticas más acusadas. La CP2 (34.8%), influenciada por el 4-etilguayacol y el metileugenol, discrimina los vinos sintéticos por el tipo de viruta empleada, presentando las muestras maceradas con escamas puntuaciones más altas.

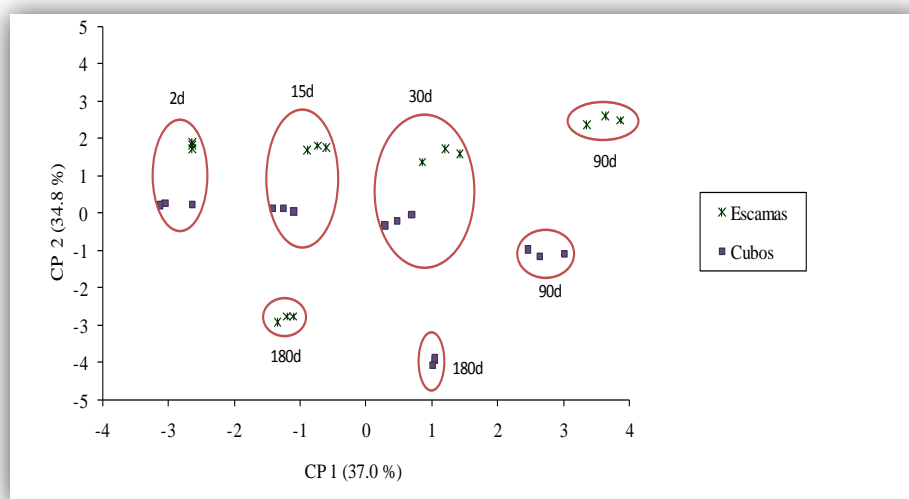


Figura 52. Puntuaciones de las muestras con una dosis de viruta de 8 g/L sobre las dos primeras componentes

En definitiva, de acuerdo con los resultados obtenidos, y para ambas dosis de virutas de roble, siringol, vanillina, 4-etilguayacol y metileugenol, son los compuestos aromáticos procedentes de la extracción de la madera tostada más importantes en la discriminación de las muestras. Además, cuando la dosis empleada es la mayor (8 g/L), la diferente extracción de estos compuestos permite discriminar claramente los vinos sintéticos macerados con las dos formas de virutas ensayadas (distinta superficie de contacto).

CONCLUSIONES DE LAS EXPERIENCIAS CON VINO SINTÉTICO



Atendiendo a los resultados obtenidos del estudio de maceración de virutas de roble americano en vino sintético, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El análisis de varianza realizado a las medidas de densidad óptica de los vinos sintéticos, para cada tiempo de maceración, indica que la absorbancia a 420 nm diferencia al 95% de confianza a las muestras según el tipo y dosis de viruta empleada. Sin embargo, los valores de absorbancia a 520 nm y 620 nm sólo diferencian según la dosis de viruta añadida, con este mismo nivel de confianza, a los vinos sintéticos con virutas con forma de cubo.
2. La aplicación de un análisis de regresión a los valores de absorbancia en función del tiempo de maceración de los vinos sintéticos con diferentes dosis y tipos de virutas de roble muestra que, la evolución de la absorbancia a 420 nm y 520 nm de los vinos con 4 g/L de escamas, y la absorbancia a 620 nm de los vinos con 8 g/L de escamas se ajustan muy bien a una línea recta, por lo que en estos casos podrían servir como indicadores del avance del color del proceso de maceración. Por todo ello, la medida de la absorbancia a 420 nm podría ser utilizada como una herramienta de control sencilla y rápida del avance del color en los procesos de maceración con virutas.
3. El análisis de componentes principales realizado tomando como variables los parámetros CIELAB sobre los vinos sintéticos con una dosis de 4 g/L de virutas, permite extraer dos componentes principales, acumulando la primera de ellas el 84.7% de la variabilidad de los datos. El análisis revela que los parámetros b^* (azul-amarillo) y h_{ab} (tonalidad), presentan un mayor coeficiente en esta primera componente, considerándose por ello los principales responsables de la diferenciación de las muestras según el tiempo de contacto.
4. El análisis de componentes principales realizado tomando como variables los parámetros CIELAB sobre los vinos sintéticos con una dosis de 8 g/L de virutas, permite extraer dos componentes principales, acumulando la primera de ellas el 84.4% de la variabilidad de los datos. El análisis revela que los parámetros b^* y C^*_{ab} (cromaticidad), son los principales responsables de la discriminación por tiempo de maceración de los vinos sintéticos con la dosis más alta de virutas empleada, ya que presentan el coeficiente más alto sobre dicha componente. Además, las muestras se separan visiblemente según la forma de viruta utilizada siendo la coordenada a^* (verde-rojo) la principal responsable.

5. Los compuestos cuantitativamente más significativos, extraídos de la madera de roble con tostado medio, son el furfural, la vanillina, el 5-hidroximetilfurfural, el 5-metilfurfural y la Z-lactona del roble. Las variables de las virutas empleadas afectan a estos compuestos, encontrándose, en general, contenidos más altos en los vinos sintéticos con 8 g/L de escamas.
6. La evolución de las concentraciones de los compuestos extraídos durante el periodo de maceración estudiado presenta, generalmente, valores máximos entre los 90 y 100 días de contacto.
7. El análisis de componentes principales realizado tomando como variables los contenidos en furfural, 5-metilfurfural, 5-hidroximetilfurfural, guayacol, 4-etilguayacol, 4-etilfenol, metileugenol, eugenol, siringol, *E* y *Z*-lactona del roble y vanillina en los vinos sintéticos con una dosis de 4 g/L de virutas, permite extraer dos componentes principales que explican conjuntamente el 76.8% de la variabilidad total. El análisis muestra que es posible ordenar las muestras según el tiempo de contacto, excepto las de 180 días, debido principalmente a la influencia del guayacol, siringol y la vanillina sobre la primera componente extraída. El análisis también refleja la separación, a partir de los 2 días de maceración, entre los vinos sintéticos con escamas y con cubos debido a las mayores puntuaciones del 4-etilfenol, metileugenol y 4-etilguayacol sobre la segunda componente.
8. El análisis de componentes principales realizado en los vinos sintéticos con una dosis de 8 g/L de virutas permite extraer dos primeras componentes que acumulan conjuntamente el 71.8% de la varianza total. De nuevo, la primera componente permite ordenar las muestras por el tiempo de contacto, con la excepción de las correspondientes a 180 días, siendo únicamente ahora los principales responsables el siringol y la vanillina. Además, el análisis refleja la óptima separación por tipo de viruta empleada (escamas y cubos) entre los vinos sintéticos, durante todo el tiempo de maceración, debido a la influencia del 4-etilguayacol y el metileugenol sobre la componente segunda. En definitiva, el siringol, la vanillina, el 4-etilguayacol y el metileugenol, pueden ser considerados compuestos clave en la discriminación de vinos sintéticos con un alto contenido de etanol y diferentes tipos (escamas y cubos) y dosis (4 y 8 g/L) de virutas de roble con tostado medio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS EXPERIENCIAS CON VINO OLOROSO



I EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS GENERALES DURANTE EL ENVEJECIMIENTO ACELERADO DEL VINO OLOROSO CON VIRUTAS DE ROBLE

En este apartado se han determinado los parámetros enológicos generales, comúnmente utilizados en la bodega para controlar el proceso de crianza al que se someten este tipo de vinos. Los resultados obtenidos de pH, acidez volátil, acidez titulable y azúcares reductores durante el proceso de crianza acelerada con virutas de roble, con dos formas (escamas y cubos) y dos dosis (4 y 8 g/L) y los correspondientes al vino testigo (sin virutas) se muestran en las figuras 53-56, respectivamente.

Respecto a la evolución del **pH** durante el periodo de crianza acelerada con virutas de roble estudiado se observa (figura 53) que el vino testigo y los vinos con virutas muestran valores próximos a 3, destacando la ausencia de cambios significativos durante los 180 días de maceración.

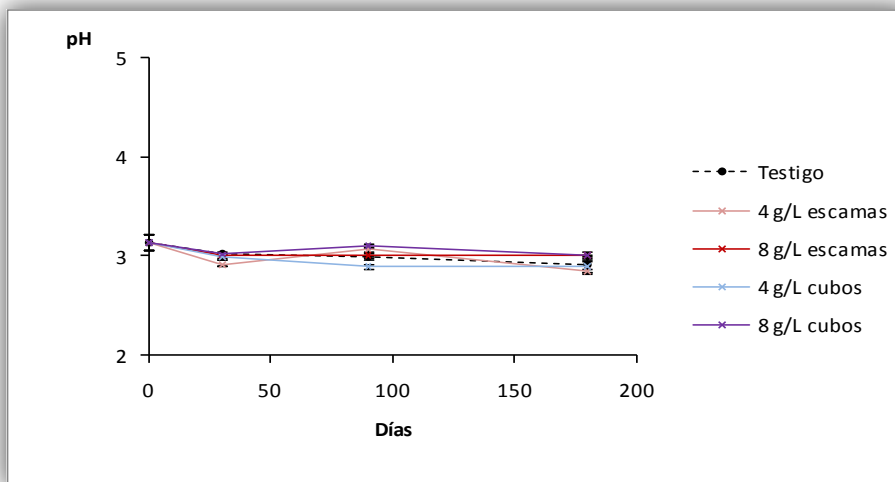


Figura 53. Evolución del pH durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

La **acidez volátil** cuantifica a los ácidos de cadena corta presentes en el vino, principalmente el ácido acético. Como se observa en la figura 54, tanto el vino testigo como los vinos macerados muestran un aumento generalizado en los

valores de este parámetro, desde 2 meq/L hasta aproximadamente 4 meq/L a los 90 días de estudio. A partir de este punto y hasta el final (180 días) los valores alcanzados se mantienen prácticamente constantes.

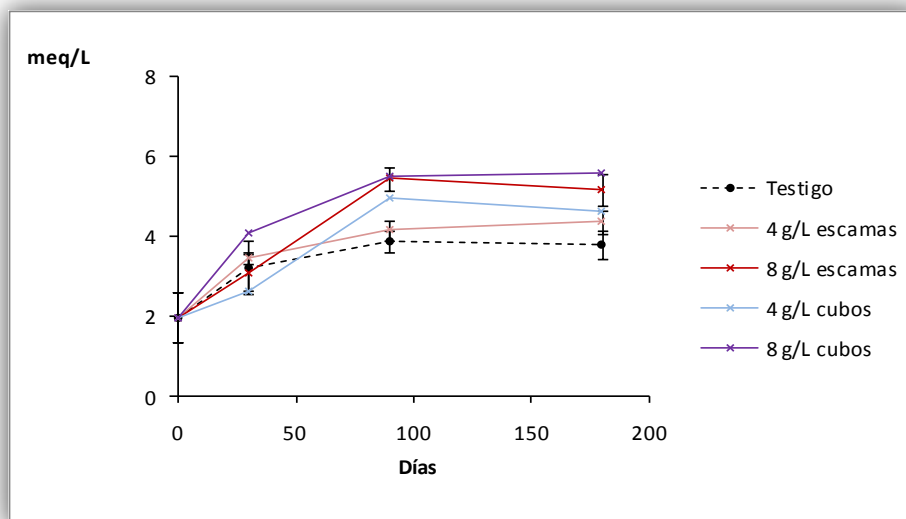


Figura 54. Evolución de la acidez volátil durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El aumento observado en la acidez volátil es característico de los vinos envejecidos con una crianza oxidativa, consecuencia de la oxidación de etanol a ácido acético (Tulyathan *et al.*, 1989), aunque en el caso de los vinos macerados con virutas también puede conducir a la formación de ácido acético la hidrólisis de las hemicelulosas de la madera (Nishimura *et al.*, 1983). Por otro lado, en cuanto a la influencia de la dosis de viruta empleada y la forma, se observa que los valores que alcanzan los vinos macerados con 8 g/L de virutas (escamas y cubos) son superiores a los que se obtienen con la dosis de 4 g/L. Sin embargo, para una misma dosis de viruta añadida no existen diferencias significativas entre los valores de acidez volátil que presentan los vinos olorosos macerados con escamas y con cubos, excepto a los 90 días donde los vinos macerados con 4 g/L de cubos muestran una acidez volátil ligeramente superior a la de los macerados con la misma dosis pero con escamas.

En la figura 55 se muestran los valores de **acidez titulable** de los vinos estudiados, la cual es considerada como la suma de los ácidos libres del vino.

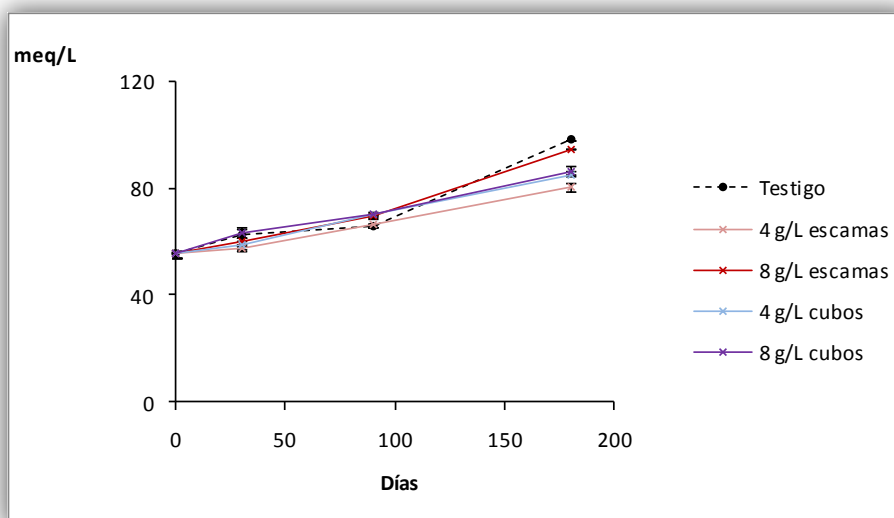


Figura 55. Evolución de la acidez titulable durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Como se observa, todos los vinos muestran un aumento de esta acidez con el tiempo de estudio, alcanzando valores próximos a 70 y 85 meq/L de ácido tartárico a los 90 y 180 días, respectivamente. Además del ascenso en ácidos volátiles ya comentado, este incremento generalizado de la acidez titulable, independiente de la adición o no de virutas, puede ser debido a las pérdidas de agua por evaporación, que pueden representar alrededor del 20% del volumen final. Por último, cabe señalar que el vino testigo y el macerado con 8 g/L de escamas presentan al final del periodo estudiado valores significativamente más altos que los restantes.

También la evolución de los contenidos en **azúcares reductores** (figura 56) a lo largo de los 180 días de estudio es muy similar entre el vino oloroso testigo y los sometidos a crianza acelerada con virutas de roble. En todos ellos se observa un ligero aumento, desde 8.8 g/L en el vino inicial hasta aproximadamente 10 g/L a los 30 días, valores que se mantienen prácticamente inalterados durante el tiempo restante de estudio. Además, como puede observarse, no se aprecian diferencias significativas en el contenido en azúcares de los vinos debido al tipo de viruta empleada (escamas o cubos), ni a la dosis añadida (4 g/L o 8 g/L).

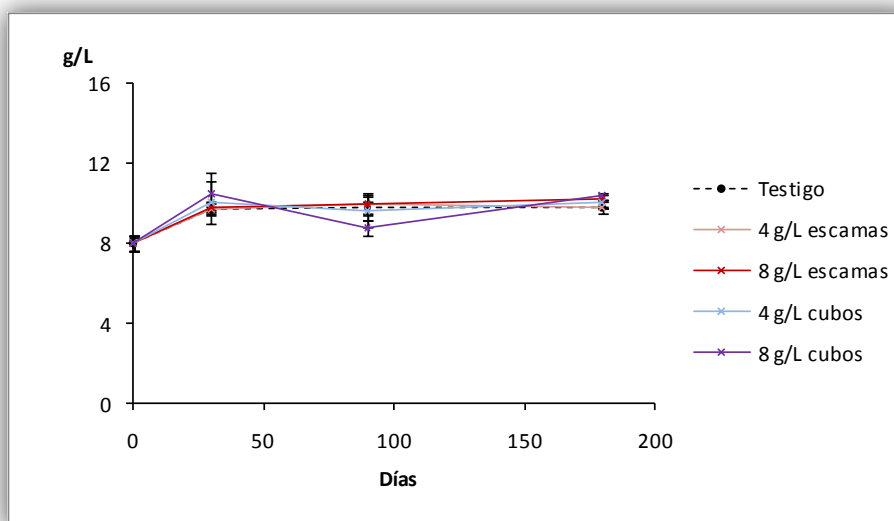


Figura 56. Evolución del contenido en azúcares reductores durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

II EVOLUCIÓN DEL COLOR DEL VINO OLOSOSO DURANTE EL ENVEJECIMIENTO ACELERADO CON VIRUTAS DE ROBLE

Como ya se ha comentado en un apartado anterior de esta memoria, el color de los vinos es un aspecto muy importante en la evaluación sensorial de los mismos. En los vinos olorosos sometidos a crianza oxidativa tradicional, el aumento de color hasta caoba oscuro es algo característico, ya que generalmente las botas utilizadas para el envejecimiento de este tipo de vinos se encuentran a la intemperie y por lo tanto sometidas a grandes variaciones de temperatura que aceleran su oxidación (Fabios *et al.*, 2000). En el presente capítulo se estudia la evolución del color de vinos sherry tipo oloroso durante el proceso de envejecimiento acelerado con virutas de madera de roble con forma de escamas y cubos, y dosis de 4 y 8 g/L, como alternativa al envejecimiento tradicional en botas de roble.

Seguidamente, en las figuras 57 y 58 se muestran los espectros visibles de los vinos olorosos con los dos tipos de virutas de roble, y las dos dosis ensayadas, a los 15 días y 180 días de crianza acelerada, respectivamente. Como puede observarse, a los 15 días y para una misma dosis de viruta, los vinos con escamas muestran absorbancias superiores a los vinos con cubos hasta una longitud de onda próxima a 480 nm. Además, los vinos olorosos con la dosis más alta de virutas (8 g/L) alcanzan, como cabía esperar, los valores más altos de absorbancia, tanto si se adicionan escamas o cubos. A los 180 días de estudio (figura 58), los espectros de los vinos testigo y con virutas muestran valores de absorbancia superiores a los anteriores. Sin embargo, no existen diferencias acusadas ni por el tipo de viruta empleada ni por la dosis de ésta añadida. Por último señalar que el vino testigo presenta valores ligeramente superiores entre 480 nm y 780 nm.

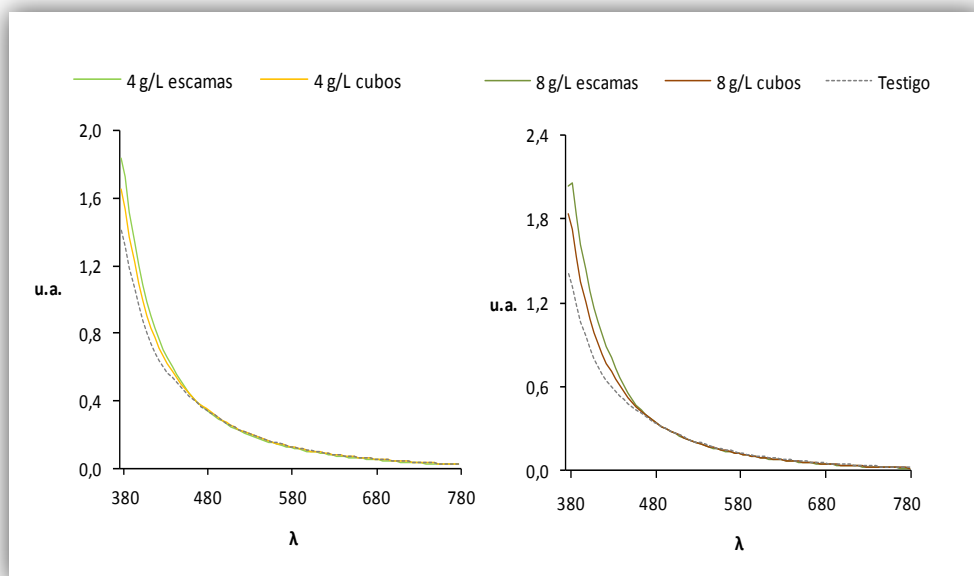


Figura 57. Espectros visibles de los vinos olorosos con virutas de roble durante 15 días de contacto

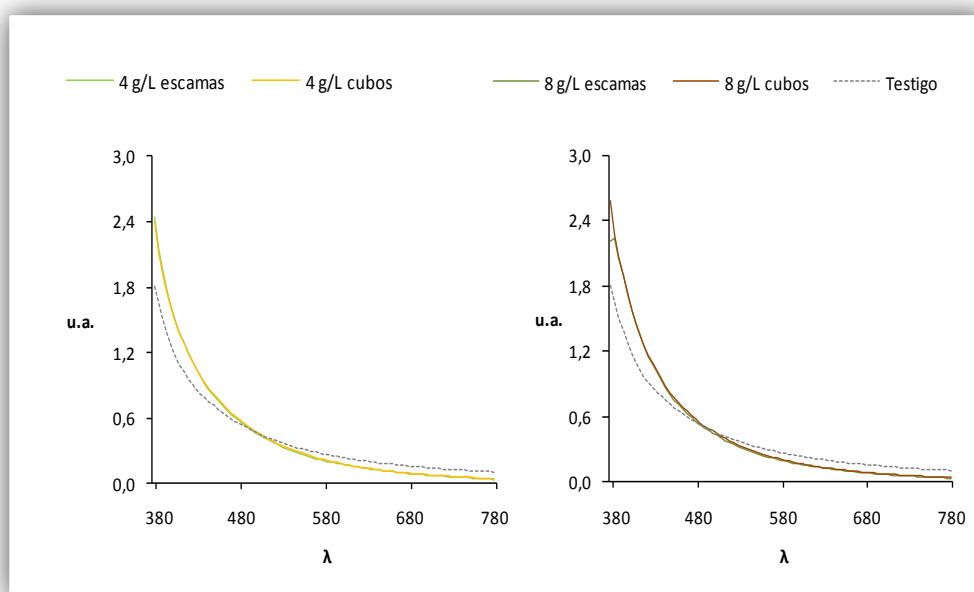


Figura 58. Espectros visibles de los vinos olorosos con virutas de roble durante 180 días de contacto

Seguidamente se comentan los valores de las absorbancias a 420, 520 y 620 nm de manera similar a la que se realizó en el apartado correspondiente a

los vinos sintéticos. Se ha realizado un análisis de varianza (ANOVA), representando con letras diferentes aquellos valores que mostraron diferencias significativas al 95% de confianza. Asimismo, se ha obtenido para cada una de las condiciones de envejecimiento la línea de tendencia a la que mejor se ajustan los valores obtenidos.

Es conocido que los valores de **absorbancia a 420 nm** (amarillo-marrón) del vino oloroso sometido a envejecimiento tradicional en el sistema de criaderas y solera, aumentan generalmente con el tiempo (Fabios *et al.*, 2000; Moreno, 2005). Como se observa en la figura 59, durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble, los valores de absorbancia aumentan para todas las condiciones ensayadas, alcanzando a los 180 días de maceración valores próximos a 1.2 u.a., similares a los obtenidos en vinos olorosos envejecidos tradicionalmente durante al menos 6 años y pertenecientes a la misma D.O. (Fabios *et al.*, 2000; Zea *et al.*, 2001; Moreno, 2005).

El estudio particular de los resultados a los diferentes días de contacto muestra que a los 15 días se obtienen valores de absorbancia a 420 nm diferentes (95% de significancia) debido tanto al tipo de viruta como a la dosis empleada. En este sentido y para una misma dosis de viruta, se obtienen absorbancias a 420 nm mayores cuando se emplean escamas, lo que en principio parece indicar una mejor difusión de los compuestos coloreados responsable de este color para este tipo de viruta. Además, para un mismo tipo de viruta, los valores más altos de esta absorbancia se obtienen cuando se añaden dosis de 8 g/L. Por último, puntualizar que se han obtenido valores estadísticamente iguales cuando se han añadido 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos.

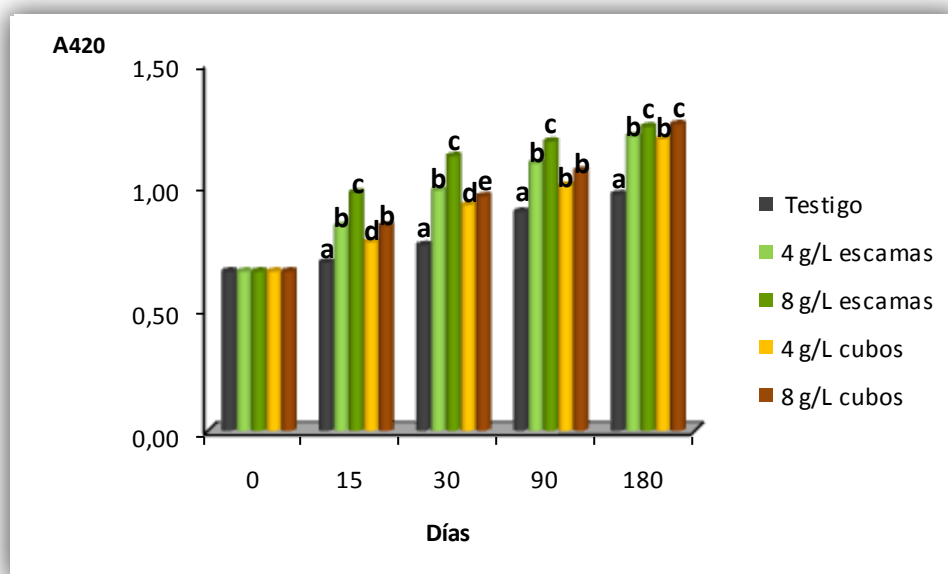


Figura 59. Evolución de la absorbancia a 420 nm durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

A los 30 días de contacto, el comportamiento de la absorbancia a 420 nm en los diferentes ensayos de envejecimiento acelerado es similar al de los 15 días. Por lo tanto, los comentarios relativos a la influencia de la dosis de viruta añadida y tipo de ésta pueden ser perfectamente aplicados a los de los 30 días. A los 90 días de estudio, los valores de absorbancia de los vinos con 4 g/L (escamas y cubos) y 8 g/L de cubos no muestran diferencias significativas entre ellos, destacando el valor significativamente más alto y próximo a 1.18 u.a. del vino macerado con 8 g/L de escamas. Transcurridos los 180 días de envejecimiento acelerado con virutas, se obtienen valores de absorbancia a 420 nm estadísticamente iguales entre los vinos con igual dosis de viruta pero forma diferente, siendo los valores ligeramente más altos los encontrados en los vinos olorosos con la dosis de 8 g/L. Esto indica que a tiempos más altos de contacto de las virutas con el vino, las escamas y los cubos dan un resultado similar sobre el color pardo-marrón en este tipo de vinos, y sólo se pueden obtener diferencias variando la dosis empleada.

En la tabla 15 se muestran las ecuaciones a la que mejor se ajustan los datos de la absorbancia a 420 nm para el vino oloroso testigo y para cada una de las condiciones de maceración ensayadas, así como su R^2 . Todas ellas se ajustan

a una función polinómica de orden 2 con un $R^2 > 0.92$, excepto la correspondiente a 8 g/L de escamas que presenta un coeficiente de regresión de 0.8018.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -2 \cdot 10^{-5} t^2 + 0.007t + 0.712$ ($R^2 = 0.9238$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -3 \cdot 10^{-5} t^2 + 0.008t + 0.775$ ($R^2 = 0.8018$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -1 \cdot 10^{-5} t^2 + 0.005t + 0.695$ ($R^2 = 0.9349$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -2 \cdot 10^{-5} t^2 + 0.006t + 0.718$ ($R^2 = 0.9292$)
Testigo		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -1 \cdot 10^{-5} t^2 + 0.004t + 0.644$ ($R^2 = 0.9963$)

Tabla 15. Modelo de regresión de la absorbancia a 420 nm frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino oloroso

Las líneas de tendencia correspondientes a los modelos de regresión obtenidos para los valores de la absorbancia a 420 nm durante el tiempo de maceración de las virutas de roble en el vino oloroso se representan en la figura 60. Como ya se ha mencionado anteriormente, los puntos de corte entre las diferentes líneas de tendencia, a un tiempo de contacto determinado, indican la posibilidad de obtener valores semejantes del parámetro en cuestión empleando condiciones de maceración de virutas de roble diferentes. En este sentido en la figura 60 se observa que las líneas de tendencia de los vinos con 4 g/L de escamas y con 8 g/L de cubos se superponen durante los 15 primeros días de estudio, por lo que es de esperar que el color pardo-marrón de estos vinos durante este tiempo sea similar. Además, estas mismas líneas de tendencia muestran otro punto de corte alrededor de los 150 días de maceración. Por último, a los 180 días aunque los valores de absorbancia se aproximan, destacan dos puntos de corte, uno entre la curva correspondiente a los vinos olorosos con 4 g/L de escamas y 4 g/L de cubos y otro entre los vinos con 8 g/L de ambos tipos de virutas, lo que era previsible dado que como se ha comentado anteriormente

el ANOVA realizado a los 180 días de contacto no mostró diferencias significativas entre ellos.

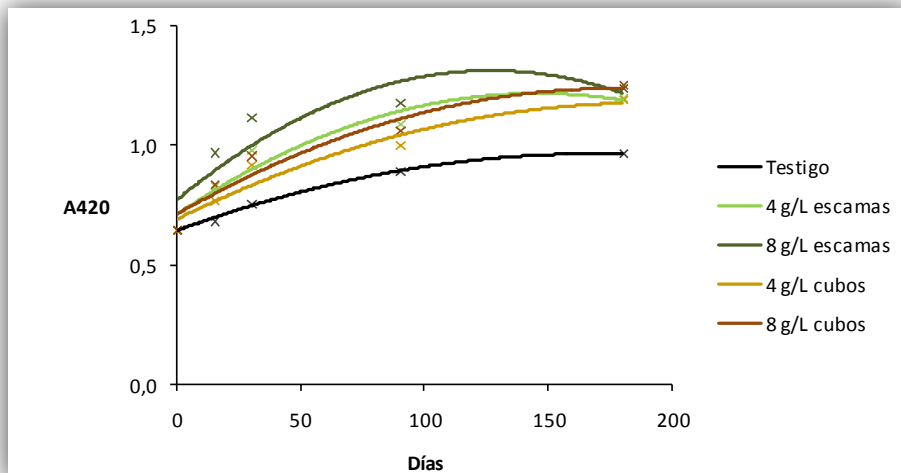


Figura 60. Líneas de tendencia de la absorancia a 420 nm de los vinos olorosos con virutas de roble

La **absorancia a 520 nm** da información acerca del color rojo-pardo de los vinos, y como se observa en la figura 61 su evolución es similar a la anterior, con ligeros aumentos durante todo el periodo de envejecimiento acelerado del vino oloroso hasta alcanzar valores próximos a 0.400 u.a. al final del estudio. Es interesante mencionar que estos valores son iguales a los encontrados por Zea *et al.* (2001) y Moreno (2005) en vinos olorosos sometidos a envejecimiento tradicional en barrica durante un periodo superior a 6 años.

De forma más concreta para cada tiempo de contacto considerado se observa que, a los 15 días, no existen diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los valores de absorancia a 520 nm de los vinos con distintas formas y dosis de virutas, ni tampoco con el vino testigo. A los 30 días, los valores de los vinos con 8 g/L de escamas son significativamente superiores a los vinos con el mismo tipo de viruta pero con una dosis menor (4 g/L). Por el contrario, si se añaden virutas con forma de cubos los valores más altos de ésta absorancia se alcanzan cuando la dosis añadida es de 4 g/L. Posteriormente, a los 90 días de estudio, se mantienen para cada tipo de viruta ensayada (escamas y cubos) las diferencias

observadas anteriormente a los 30 días según se añada la dosis de 4 g/L o de 8 g/L. Sin embargo, el aumento observado a los 90 días en la absorbancia del vino oloroso con 8 g/L de cubos, hace que estos valores no muestren diferencias (95 %) con los de los vinos con 4 g/L de escamas. Por último, a los 180 días, se aprecian de nuevo diferencias significativas entre los vinos con diferentes dosis de escamas, con valores superiores en los vinos donde se añadió una dosis de 8 g/L.

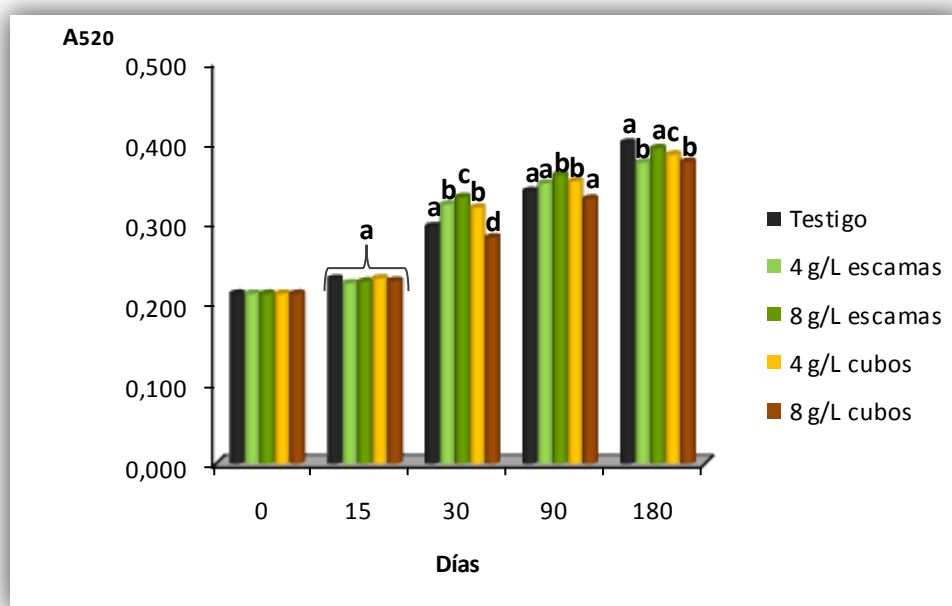


Figura 61. Evolución de la absorbancia a 520 nm durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Además, se mantiene el hecho particular de las maceraciones realizadas con cubos en las cuales, el valor de absorbancia a 520 nm es ligeramente superior cuando la dosis de viruta añadida es menor (4 g/L). Este comportamiento parece indicar que existen ligeras diferencias en la evolución del color en la región del rojo-pardo dependiendo del tipo y dosis de viruta que se emplee.

En la tabla 16 y en la figura 62 se muestran, respectivamente, los modelos de regresión y las líneas de tendencia correspondientes a la absorbancia a 520

nm para cada una de las condiciones de maceración ensayadas en el vino oloroso.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -9 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.002t + 0.215$ ($R^2 = 0.878$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -9 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.003t + 0.216$ ($R^2 = 0.8818$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -8 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.002t + 0.216$ ($R^2 = 0.9104$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -5 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.002t + 0.212$ ($R^2 = 0.9728$)
Testigo		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -5 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.002t + 0.215$ ($R^2 = 0.9594$)

Tabla 16. Modelo de regresión de la absorbancia a 520 nm frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino oloroso

Como se observa en la tabla el modelo de regresión al que mejor se ajusta este parámetro, para todas las condiciones ensayadas, es a una función polinómica de orden 2, con un $R^2 > 0.87$ en los vinos con escamas y con un $R^2 > 0.91$ en los que se adicionan cubos.

Al representar las líneas de tendencia (figura 62), destaca la práctica coincidencia de las correspondientes a los vinos con 4 g/L de escamas y con 4 g/L de cubos durante prácticamente todo el tiempo de estudio, aunque con una ligera separación de éstas a partir de los 100 días. Este hecho indica que el color rojo-pardo que muestran los vinos olorosos envejecidos de forma acelerada con una misma dosis (4 g/L) de viruta pero con distinta forma (escamas y cubos) es muy similar. Además, durante los primeros 30 días de estudio también se aprecia solapamiento de estas curvas con la correspondiente a los vinos con 8 g/L de escamas.

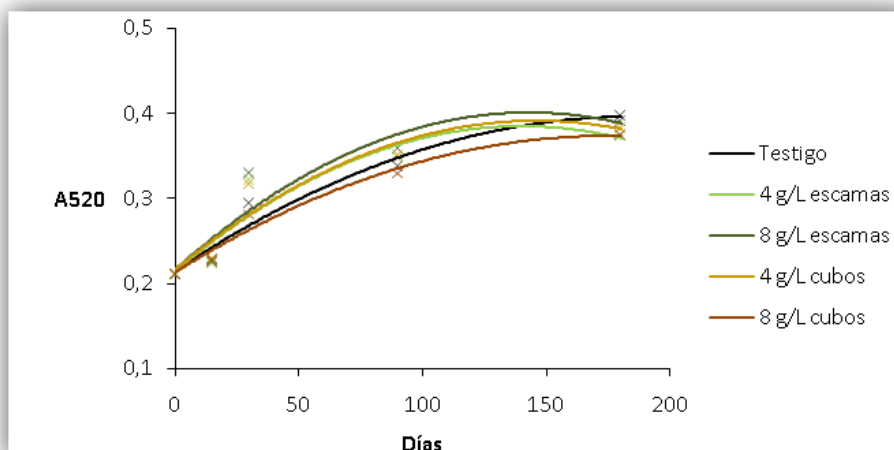


Figura 62. Líneas de tendencia de la absorbancia a 520 nm de los vinos olorosos con virutas de roble

Por último, es interesante destacar el punto de corte que se produce al final del período de estudio (180 días) entre las líneas de tendencia de los vinos con 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos, lo que indicaría una semejanza en esta absorbancia a tiempos altos de maceración al utilizar dosis y formas de virutas diferentes.

En la figura 63 se muestran los valores de **absorbancia a 620 nm** correspondientes a las diferentes condiciones de maceración con virutas de roble ensayadas en el vino oloroso sometido a envejecimiento acelerado. Esta absorbancia que da idea del color azul, muestra a los 15 días de contacto valores próximos a los iniciales, si bien los vinos con la dosis menor de viruta presentan valores significativamente más altos que los vinos con la dosis mayor (95% de significancia). A los 30 días de estudio se produce un aumento acusado de esta absorbancia para todas las condiciones de maceración ensayadas, alcanzando los valores más altos, ligeramente superiores a 0.150, los vinos con 4 g/L de escamas y cubos. Además, el análisis de varianza realizado sobre estos datos muestra que no existen diferencias significativas al 95% de confianza entre los valores que alcanzan los vinos con la misma dosis de viruta pero con diferente forma. Posteriormente, a los 90 días, las absorbancias prácticamente se igualan en todos los ensayos de envejecimiento acelerado, excepto en el vino con 8 g/L de cubos cuyo valor es significativamente inferior. A los 180 días los vinos con

virutas muestran valores ligeramente inferiores a los del vino oloroso testigo ya que, mientras este último mantiene constante los valores respecto al punto anterior, en los primeros la absorbancia disminuye. Sin embargo, de nuevo los vinos con la menor (4 g/L) dosis de viruta muestran valores de esta absorbancia significativamente superiores a los vinos con la dosis mayor (8 g/L).

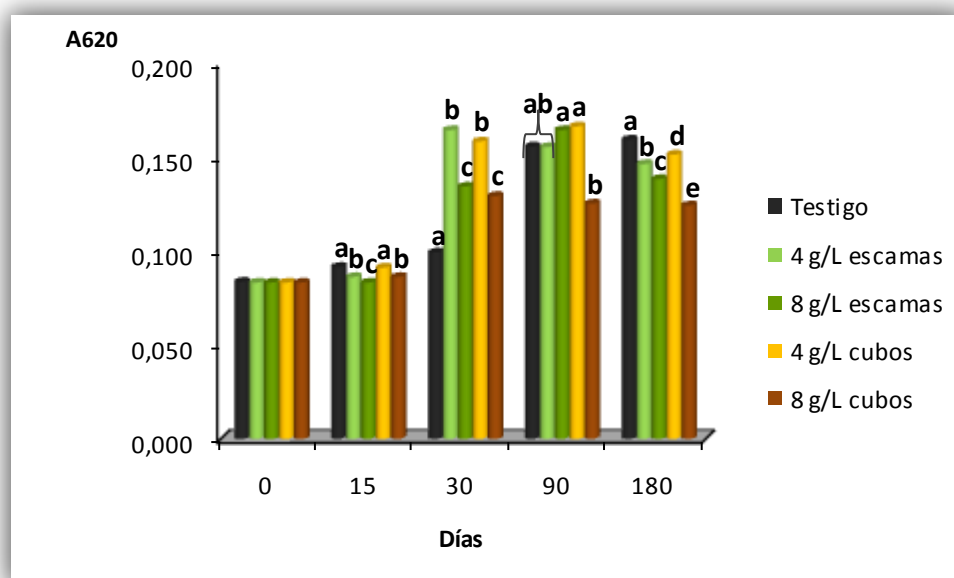


Figura 63. Evolución de la absorbancia a 620 nm durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Como se observa en la tabla 17, los valores de absorbancia a 620 nm también se ajustan a funciones polinómicas de orden 2, si bien los comentarios que se exponen a continuación deben tomarse con precaución dado que la mayoría de todas ellas, excepto las correspondientes al vino testigo y al vino con 8 g/L de escamas, muestran un $R^2 < 0.80$. Además, los puntos de corte que se observan entre las líneas de tendencia, y que dan idea de semejanza en los resultados para esta absorbancia, se muestran en la figura 64. La mayoría de los puntos de corte se producen con la curva correspondiente al vino testigo, el primero de ellos poco antes de los 30 días con la línea de tendencia a la que se ajustan los valores de los vinos con 8 g/L de cubos. Los restantes tienen lugar con las curvas de los vinos con escamas (ambas dosis) y con 4 g/L de cubos, en torno a los 150 días de estudio.

DOSIS DE VIRUTA	TIPO DE VIRUTA	MODELO DE REGRESIÓN
4 g/L	escamas	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -7 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.001t + 0.087$ ($R^2 = 0.6524$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -7 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.002t + 0.077$ ($R^2 = 0.8975$)
4 g/L	cubos	POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -7 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.002t + 0.085$ ($R^2 = 0.7949$)
8 g/L		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -4 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.001t + 0.085$ ($R^2 = 0.6822$)
Testigo		POLINÓMICA DE ORDEN DOS: $Abs = -4 \cdot 10^{-6} t^2 + 0.001t + 0.077$ ($R^2 = 0.9694$)

Tabla 17. Modelo de regresión de la absorbancia a 620 nm frente al tiempo de maceración de virutas de roble en vino oloroso

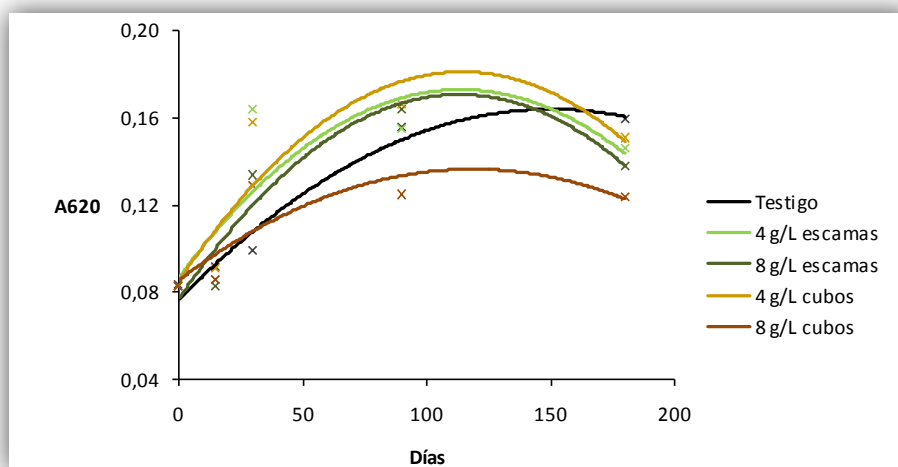


Figura 64. Líneas de tendencia de la absorbancia a 620 nm del vino oloroso con virutas de roble

Por último, y dado que sus líneas de tendencia son coincidentes durante los primeros 30 días de maceración, se observan resultados similares para la absorbancia a 620 nm en los vinos con 4 g/L de escamas y de cubos, y antes de los 30 días entre los vinos con 8 g/L de escamas y cubos.

De forma similar a como se realizó en el apartado de los vinos sintéticos, se han determinado para los vinos olorosos envejecidos de forma acelerada con virutas y en el vino testigo, la intensidad colorante y la tonalidad o matiz. La **intensidad colorante** (figura 65), aumenta de forma generalizada durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble, alcanzándose a los 180 días de maceración y, para todas las condiciones ensayadas valores similares próximos a 1.7. Este aumento es más acusado durante los primeros 30 días de contacto, lo que parece indicar que la velocidad de extracción de los compuestos coloreados en los vinos olorosos con virutas de roble es rápida. En este sentido, Pomar (1997) indica que tan sólo es necesaria una semana para extraer, en virutas mayores de 1 mm, el 90% de las sustancias que aportan color. Además, como se observa en la figura, las virutas con forma de escamas ceden más rápidamente los compuestos que aportan intensidad colorante que los cubos. Por otro lado, y como cabría esperar, el vino control presenta durante todo el estudio una intensidad de color más baja que el resto de las muestras estudiadas, debido a la falta de compuestos procedentes de la madera que absorben en la región del amarillo-marrón.

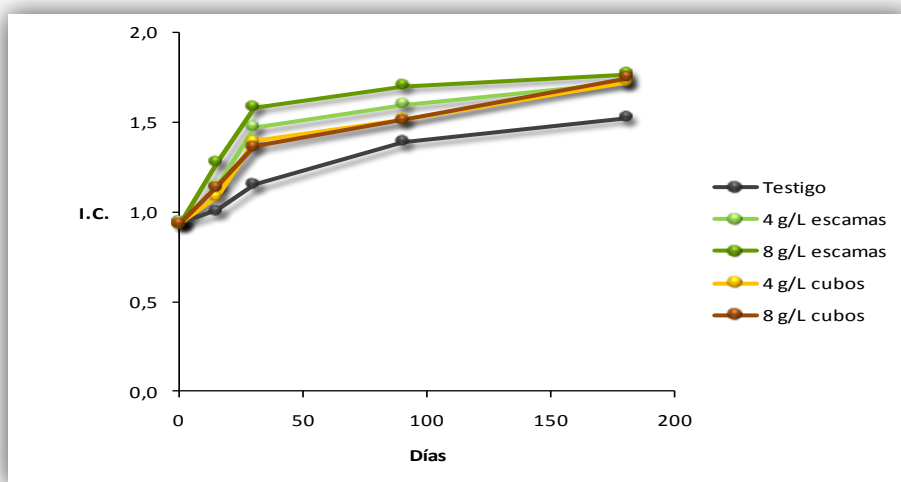


Figura 65. Evolución de la intensidad colorante durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Los valores de **tonalidad** (figura 66) aumentan durante los 15 primeros días de contacto en todos los ensayos con virutas realizados, siendo los vinos con una dosis de 8 g/L de escamas los que alcanzan los valores más altos (4.32) y los macerados con 4 g/L de cubos los más bajos (2.50). Los restantes muestran, en este punto, valores iguales de tonalidad. Posteriormente, y hasta los 30 días de estudio, la tonalidad desciende en todos los vinos, siendo este hecho más acusado en los macerados con escamas que en los vinos con cubos. A partir de los 30 días, y hasta el final del estudio, los valores se mantienen prácticamente constantes, alcanzándose a los 180 días una tonalidad próxima a 3 sin apreciarse diferencias significativas entre el tipo y dosis de viruta utilizada, pero sí con el vino testigo.

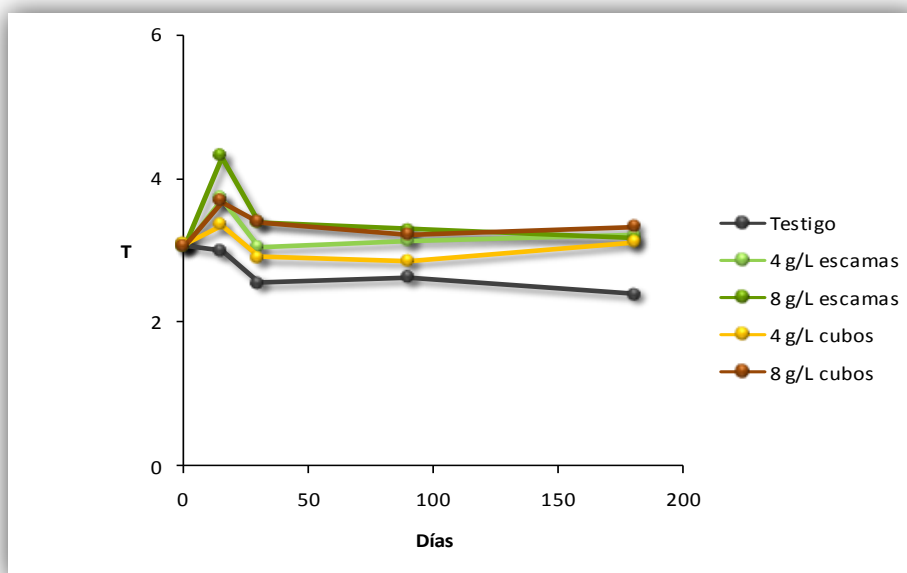


Figura 66. Evolución de la tonalidad durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Por último, en la figura 67 y en la tabla 3 del anexo III se muestran las **coordenadas a^*** (rojo-verde), **b^*** (amarillo-azul) y **L^*** (L^*_{ab} claridad) del vino testigo y del vino oloroso con 4 g/L y 8 g/L de virutas de roble con forma de escamas y cubos durante los diferentes tiempos de maceración ensayados.

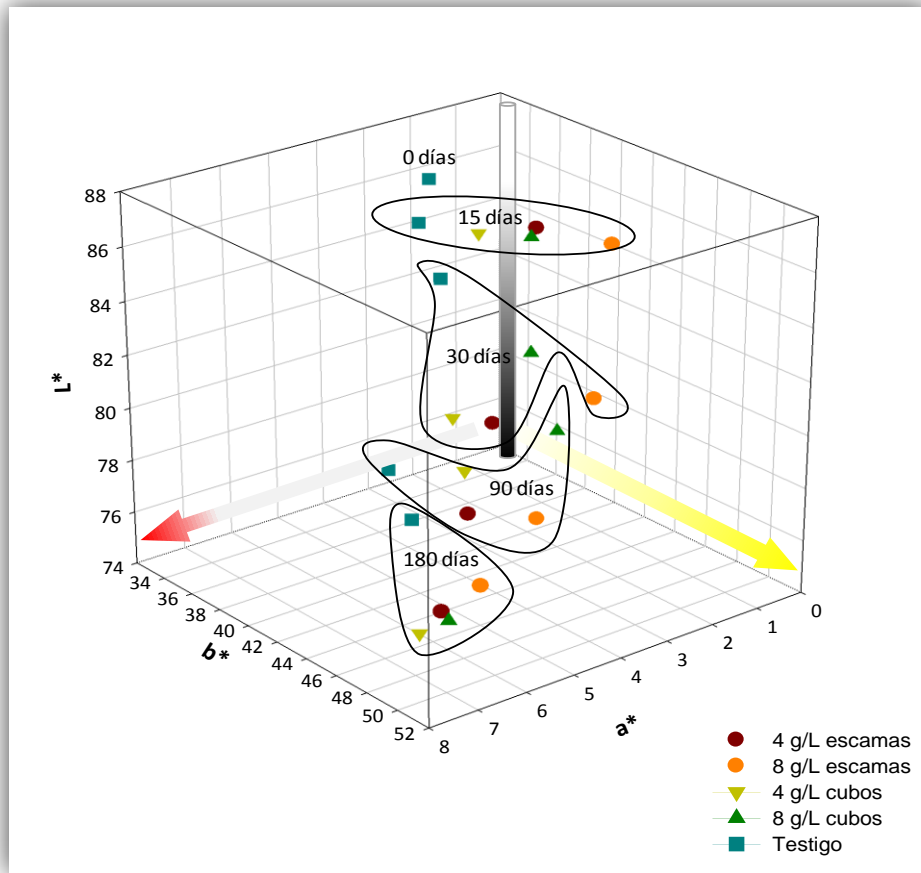


Figura 67. Espacio CIELAB durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Comúnmente, los vinos olorosos sometidos al sistema alternativo de crianza acelerada muestran un progresivo aumento de las coordenadas a^* y b^* durante el tiempo de maceración. Este hecho se manifiesta en una evolución de estos vinos a tonalidades rojo-amarillentas como consecuencia de la evolución en sentido positivo de estas coordenadas. En cuanto al tipo de viruta empleada, la mayoría de los vinos con escamas presentan valores de a^* más bajos (menos rojizos) y de b^* más altos (más amarillentos) que los macerados con cubos. Asimismo, los vinos con la dosis más alta de viruta añadida (8 g/L) muestran también valores de a^* más bajos y de b^* más altos que los de la dosis menor (4 g/L).

En general, las diferencias entre vinos envejecidos de forma acelerada con distintas condiciones de maceración (dosis y forma de las virutas), para el mismo tiempo de contacto, no son muy acusadas. El testigo, como cabría esperar, también muestra valores crecientes en el plano a^*-b^* durante los 180 días de estudio, que se traducen en una evolución a colores más amarillo-rojizo como consecuencia de los fenómenos de pardeamiento oxidativo al que están expuestos estos vinos, si bien esta evolución se lleva a cabo en menor medida que los vinos que han estado en contacto con virutas.

Por otra parte, la claridad L_{ab}^* , que toma valores de 0 (negro) a 100 (blanco), disminuye a medida que el tiempo de contacto con las virutas aumenta, indicando un oscurecimiento progresivo de los vinos olorosos. El mayor cambio en la claridad tiene lugar después de los 15 días de maceración y después de 30 días en el vino testigo. Además, para el mismo tiempo de contacto, no existen diferencias significativas en base a la dosis y el tipo de viruta empleada, lo cual queda claramente reflejado en la figura ya que los puntos situados dentro de un mismo grupo muestran valores de L_{ab}^* similares.

El **matiz o tonalidad (h_{ab})** como ya se indicó en el apartado de los vinos sintéticos se define como la $\arctg b^*/a^*$, y toma valores desde 0° (inclusive) a 360° (excluido). Como se puede observar en la tabla del anexo, los valores de h_{ab} decrecen con el tiempo de contacto tanto para el vino testigo como para los vinos envejecidos de forma acelerada. Dado que los valores de este parámetro próximos a 90° tienen un tono en el rango de los amarillos y los próximos a 45° lo tienen en el de los rojos, el descenso observado en este parámetro indica el acercamiento de estos vinos hacia tonos menos amarillos y algo más rojizos. En general, los vinos que han sido macerados con cubos presentan una tonalidad más rojiza que los macerados con escamas, lo que está en concordancia con los valores de a^* más altos para los primeros. Además, existen diferencias en cuanto a la dosis de viruta empleada desde los primeros días de maceración, siendo los vinos con la dosis menor los que presentan valores de h_{ab} más bajos (tonalidad más rojiza).

Por último, el **parámetro C_{ab}^* , croma o saturación**, aumenta suavemente durante el tiempo de estudio tanto en el vino oloroso envejecido de forma acelerada con virutas, como en el vino testigo, si bien en este último lo hace más

lentamente. Este hecho se traduce en una saturación del color de los vinos como consecuencia de reacciones de oxidación y de la cesión de compuestos coloreados durante el periodo estudiado. Los vinos con escamas son los que presentan valores mayores de C_{ab}^* durante los primeros 90 días de maceración, si bien al cabo de los 180 días no existen diferencias significativas entre los dos tipos de virutas utilizados. En cuanto a la dosis empleada, son los vinos con la dosis mayor (8 g/L) los que presentan mayor saturación de color, para un mismo tipo de viruta.

III EVOLUCIÓN DE LA FRACCIÓN AROMÁTICA DEL VINO OLOROSO DURANTE EL ENVEJECIMIENTO ACELERADO CON VIRUTAS DE ROBLE

El aroma del vino es uno de los atributos sensoriales que más influyen en su tipicidad y calidad, y por lo tanto en el agrado al consumidor. La fracción aromática del vino es muy compleja ya que son varios centenares los compuestos que la conforman (Bayonove *et al.*, 2000), encontrándose muchos de ellos al nivel del $\mu\text{g/L}$, pertenecientes a muy diversas familias químicas, como alcoholes, ácidos, ésteres, aldehídos, cetonas, lactonas, etc. Además, el aroma del vino no sólo lo completan las moléculas odorantes que contiene, sino también, la influencia entre ellas, ya que se puede producir un efecto sinérgico incrementándose la intensidad de una determinada nota, o apareciendo una sensación diferente. Otras veces, en cambio, pueden enmascarse las diferentes sustancias aromáticas, desapareciendo así sus descriptores odorantes propios (Thomas-Danguin y Chastrette, 2002).

Para realizar un estudio preciso de la fracción aromática del vino macerado con virutas es necesario no sólo detectar y cuantificar los compuestos volátiles que la constituyen, sino también establecer su perfil sensorial. Para ello, se debe considerar, en una primera etapa, la contribución individual de cada sustancia, pero además, en una segunda, es conveniente agrupar a esos aromas dentro de familias o series aromáticas de acuerdo con descriptores odorantes individuales similares. Así, estos grupos de compuestos con olores similares podrían utilizarse como variables que puedan representar más fácilmente el perfil aromático de los vinos estudiados.

Se han cuantificado 70 compuestos volátiles en los vinos olorosos macerados con escamas y cubos agrupados por familias químicas (alcoholes superiores, ésteres, compuestos carbonílicos y derivados, terpenos, lactonas, fenoles volátiles y ácidos grasos).

Una forma de estimar la contribución de un compuesto al aroma es calcular el Valor de Actividad Odorante (VAO) dividiendo su concentración analítica en el vino entre su umbral de percepción (tabla 4 del anexo III), como

han puesto de manifiesto autores como Guth (1997), Rocha *et al.* (2004), Peinado *et al.* (2004), Selli *et al.* (2006), Chaves *et al.* (2007), Moyano *et al.* (2002, 2009 y 2010) y Zea *et al.* (2010). Así, pueden diferenciarse de una manera sencilla los compuestos que más intervienen en el aroma de cada vino admitiendo que, individualmente, los más contribuyentes son los que presentan valores de actividad odorante más altos. No obstante, es conveniente tener presente que el umbral de percepción de un compuesto aislado no necesariamente tiene que ser igual al umbral en una mezcla compleja, por lo que no se puede establecer siempre una proporcionalidad directa entre el VAO y la sensación fisiológica de la intensidad de olor (Leland *et al.*, 2001). Además, no debe olvidarse que muchos estudios han asignado diferentes descriptores odorantes a un mismo compuesto del aroma (De La Presa-Owens y Noble, 1997; Cliff *et al.*, 2002; Moyano *et al.*, 2002 ; 2009 y 2010), lo que supone que éste puede participar en las diferentes series aromáticas que definen el perfil aromático de los vinos.

En el presente capítulo, los compuestos del aroma cuantificados se han agrupado por la similitud de sus descriptores aromáticos dentro de las series que representan a los olores vegetales, empireumáticos, frutales, químicos, balsámicos, grasos, florales y especiados. Para ello, los VAOs totales de cada serie odorante se han calculado sumando los VAOs individuales de todos los compuestos que la integra, incluso los que aparecen con $VAO < 1$, ya que aunque estén por debajo de su umbral de percepción pueden intensificar las notas aromáticas características de una determinada serie (De Freitas *et al.*, 1999; López *et al.*, 1999). A este respecto, es conveniente señalar que los VAOs individuales no tienen necesariamente porqué ser aditivos, pero la suma de ellos permite reducir notablemente el número de variables a considerar, manteniendo la importancia relativa de cada sustancia odorante en el conjunto.

A continuación se comentarán cada una de las series que define el perfil aromático de los vinos olorosos estudiados, haciendo especial hincapié en aquellos compuestos que se encuentran en concentración superior a su umbral en algún momento del estudio y, por lo tanto, contribuyen más directamente al perfil aromático del vino. En las figuras siguientes se muestra la evolución de los

VAOs de los compuestos analizados en el vino oloroso testigo y en los macerados con distinta dosis y tipo de viruta.

III.1 SERIE FRUTAL

La serie frutal es particularmente importante tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo, ya que presenta los Valores de Actividad Odorante más elevados y reúne a un número mayor de compuestos, sobre todo ésteres y lactonas. Desde el punto de vista aromático engloba a todos los compuestos cuyas notas aromáticas recuerdan a manzana, pera, fresa, piña, plátano, melón, cereza, frambuesa, coco, almendra y fruta sobremadura. Estos son: 1-propanol, 4-metil-1-pentanol, 3-etoxi-1-propanol, 1-decanol, acetato de etilo, propanoato de etilo, isobutanoato de etilo, butanoato de metilo, acetato de isobutilo, butanoato de etilo, acetato de butilo, acetato isoamilo, acetato de hexilo, heptanoato de etilo, lactato de etilo, octanoato de etilo, 3-hidroxibutanoato de etilo, lactato de butilo, hexanoato de hexilo, succinato de dietilo, malato de dietilo, acetaldehído, 1,1-dietoxietano, benzaldehído, 5-metilfurfural, 5-hidroximetilfurfural, p-cimeno, linalol, *E*-nerolidol, *Z*-nerolidol, γ -butirolactona, γ -hexalactona, *E* y *Z*-lactonas del roble. Únicamente acetaldehído, acetato de etilo, 1,1-dietoxietano, isobutanoato de etilo, butanoato de metilo, butanoato de etilo, acetato de isoamilo, lactato de etilo, octanoato de etilo, *Z*-lactona del roble y linalol muestran VAOs superiores a la unidad durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble.

El **acetaldehído**, es un compuesto que pertenece a la familia de los compuestos carbonílicos y derivados y que contribuye al aroma de los vinos cediéndoles un aroma a manzana sobremadura con ciertas notas punzantes. En la figura 68 se muestra la evolución del Valor de Actividad Odorante del acetaldehído en los vinos olorosos testigo y en los envejecidos de forma acelerada con diferentes dosis y tipos de virutas de roble. Como puede observarse, este compuesto es odorante activo (VAOs > 1) durante todo el proceso de maceración, siendo además la evolución de los VAOs de los vinos bastante similar. En este sentido, se observa un ligero descenso a los 15 días de estudio hasta valores próximos a 35 en todas las condiciones de maceración ensayadas, excepto para el vino testigo y el vino con 8 g/L de escamas cuyos

valores se mantienen prácticamente constantes. A partir de este punto, se produce un aumento generalizado de la actividad odorante del acetaldehído, más acusado en el vino oloroso con 4 g/L de cubos que alcanza VAOs ≈ 70 a los 180 días de estudio. En este punto destacan las diferencias que existen tanto por la dosis de viruta como por el tipo de ésta empleada.

El acetaldehído presente en este tipo de vinos procede principalmente de la fermentación alcohólica, como producto secundario de la glucólisis, aunque durante la crianza oxidativa puede, en parte, incrementarse su concentración debido a la oxidación del etanol y a los efectos de concentración producido por las mermas. Sin embargo, conviene puntualizar que los aumentos observados de los VAOs de este compuesto durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso son superiores a los que muestra este vino durante su crianza tradicional (Zea *et al.*, 2010). Además, este compuesto es punto de partida de varias reacciones químicas en el vino, entre las que destaca la síntesis de 1,1-dietoxietano, por lo que sus contenidos dependen del equilibrio que se establezca en el vino entre su producción y su consumo (Zea *et al.*, 1995).

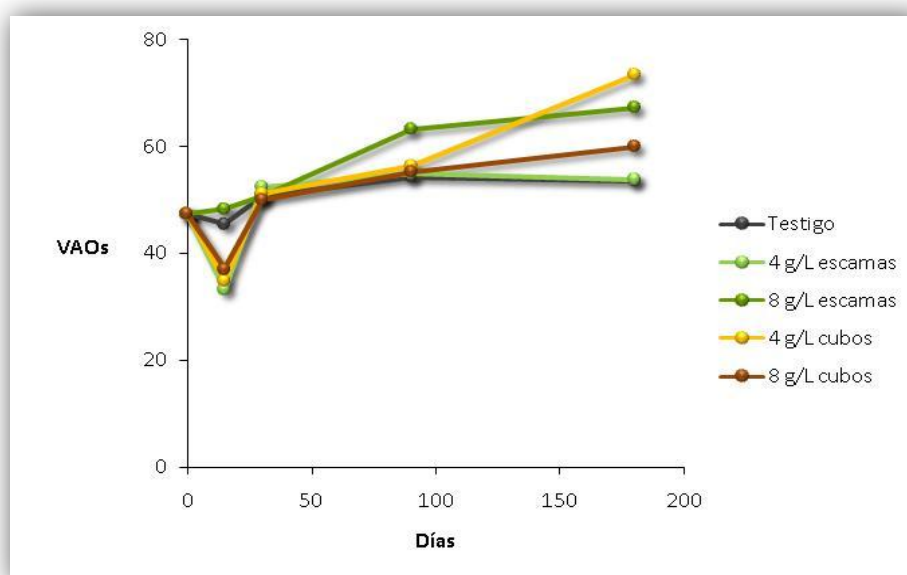


Figura 68. Evolución de los VAOs del acetaldehído durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El **acetato de etilo** contribuye al aroma del vino con notas a piña, barniz y balsámicas, por lo que se engloba también en las series química y balsámica, siendo su participación en el aroma de los vinos compleja. Este compuesto es característico de la crianza oxidativa ya que se forma como consecuencia de la reacción de esterificación entre el etanol y el ácido acético presentes en cantidades relativamente elevadas, sin embargo, no debe despreciarse su posible hidrólisis al pH ácido del vino. Por lo tanto, los posibles cambios en la actividad odorante del acetato de etilo durante el envejecimiento estarán directamente relacionados con el equilibrio existente entre la esterificación y la hidrólisis.

En la figura 69 se muestra la evolución observada en los VAOs del acetato de etilo para los distintos ensayos de envejecimiento acelerado realizados y en el vino oloroso usado como testigo. Este compuesto presenta inicialmente VAOs promedio alrededor de 5 y es odorante activo durante todo el período de estudio. Además, su evolución durante la crianza acelerada de los vinos olorosos no muestra diferencias significativas ni por la dosis de viruta añadida (4 g/L y 8 g/L) ni por el tipo de ésta (escamas y cubos). Asimismo, dicha evolución es similar la observada en el vino testigo. Durante los 90 primeros días de estudio se producen ligeros incrementos de los VAOs en todas las muestras, siendo el más alto (VAOs \approx 8) el del vino oloroso con 8 g/L de cubos. A partir de este momento se observa un aumento acusado de la actividad odorante del acetato de etilo, alcanzándose a los 180 días de crianza acelerada VAOs próximos a 12 en todas las condiciones ensayadas.

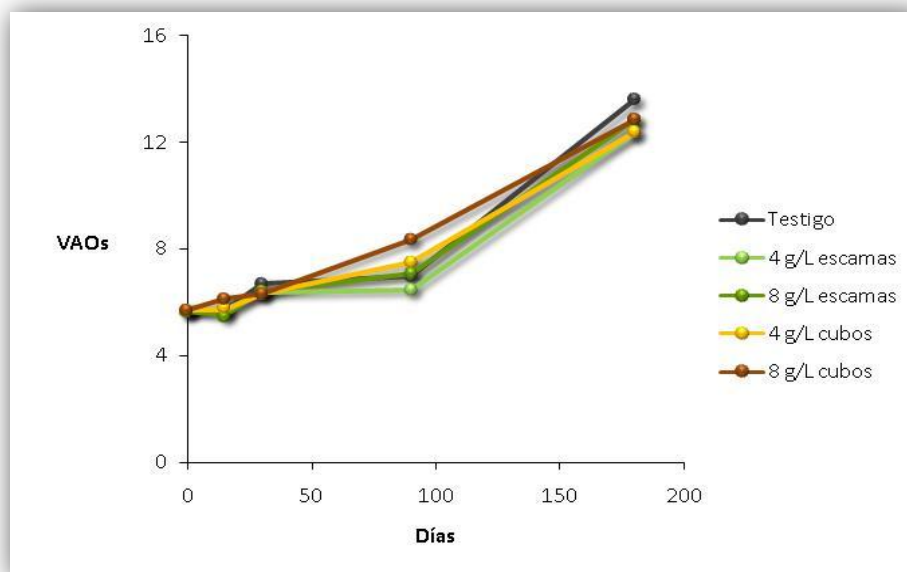


Figura 69. Evolución de los VAOs del acetato de etilo durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El **1,1-dietoxietano** es un derivado químico del acetaldehído y según el mecanismo propuesto por Misselhorn (1975) este diacetal se produce por condensación de una molécula de acetaldehído con dos moléculas de etanol. Su contribución al aroma de los vinos no está bien definida, ya que Williams (1989) y Williams *et al.* (1978, 1983) lo describen como afrutado y verde, mientras que Simpson (1980) señala que su aporte al aroma del vino depende de la relación 1,1-dietoxietano/acetaldehído. Actualmente, se considera que el aroma del acetaldehído es aún más complejo, ya que a las notas de fruta verde se le unen ciertas notas a regaliz que lo incluyen también en la serie balsámica.

La evolución observada de los VAOs de este compuesto para el vino oloroso testigo y para los envejecidos de forma acelerada con virutas se muestra en la figura 70. Durante los 30 primeros días de estudio se observa en todas las experiencias un incremento de la actividad odorante hasta alcanzar VAOs próximos a 6 en los vinos con 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos y, a 4 en los restantes ensayos. Posteriormente, en los vinos con la dosis más baja de viruta, los VAOs anteriormente alcanzados se mantienen constantes, si se añaden virutas con forma de escamas, o aumentan acusadamente como ocurre cuando

se emplean cubos, mientras que en el resto de condiciones ensayadas los VAOs descienden. A los 180 días de maceración, se observa que para una misma dosis de viruta, los resultados son diferentes según el tipo de ésta empleada. Si se añaden 4 g/L de viruta, el vino con escamas alcanza los VAOs más altos (VAOs \approx 6), por el contrario si se adicionan 8 g/L, los VAOs más altos se obtienen con los cubos (VAOs \approx 5). Además, cuando se emplean cubos los resultados son iguales para ambas dosis.

De forma general, la evolución de la actividad odorante para el 1,1-dietoxietano en los vinos envejecidos de forma acelerada con virutas es similar a la de los vinos olorosos envejecidos de manera tradicional. Además, en ambos tipos de envejecimientos, los VAOs superan el valor de 1 en las primeras etapas, y por tanto se trata de un compuesto odorante activo desde los inicios.

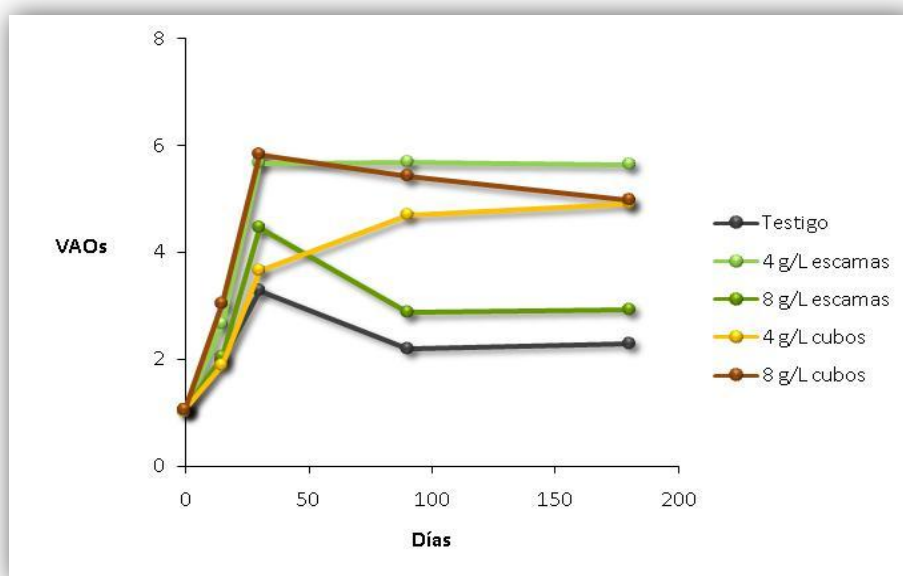


Figura 70. Evolución de los VAOs del 1,1-dietoxietano durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

En la figura 71 se muestra la evolución del valor de actividad odorante del **isobutanoato de etilo** en el vino oloroso durante la crianza acelerada con virutas de roble, al que le comunica un aroma a fresa y melón sobremaduro.

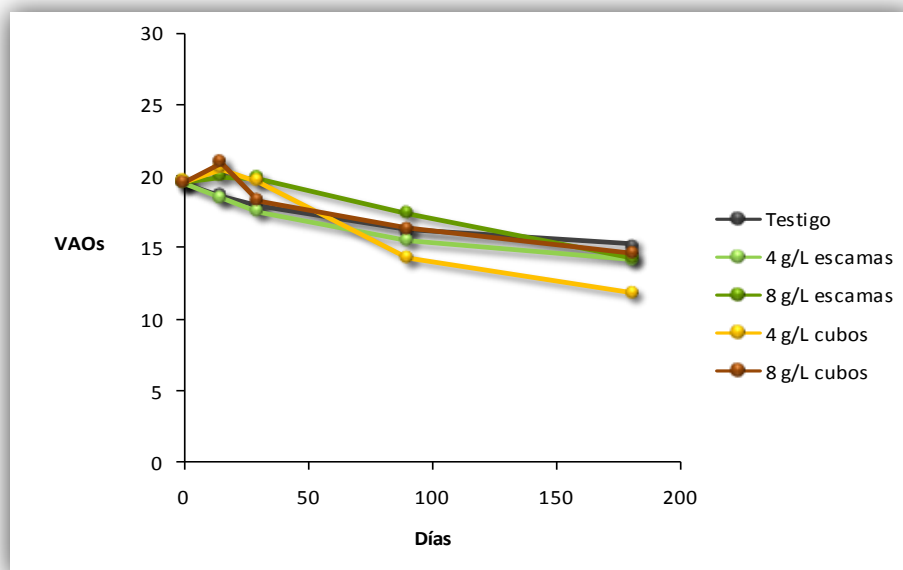


Figura 71. Evolución de los VAOs del isobutanoato de etilo durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Como se observa, excepto ligeros aumentos que se aprecian en los vinos con cubos durante los primeros 15 días de estudio, los VAOs del isobutanoato de etilo disminuyen de forma generalizada hasta alcanzar valores próximos a 15 al final de envejecimiento acelerado con virutas, aunque algo inferiores en el vino con 4 g/L de cubos. Además, aunque los VAOs alcanzados en el vino oloroso con diferentes dosis y tipos de virutas son próximos, a partir de los 90 días de estudio y para cada tipo de viruta empleada los valores son ligeramente más altos en los vinos con 8 g/L.

El **butanoato de metilo** aporta al aroma del vino notas frutales, grasas y químicas asociadas a queso, pegamento y sirope de fresa. La evolución de los VAOs de este compuesto en el vino oloroso testigo y envejecido de forma acelerada con diferentes dosis y tipos de virutas se muestra en la figura 72. El vino oloroso inicial parte de un VAO inferior a la unidad y por lo tanto su contribución individual al aroma global del vino es pequeña. Sin embargo, la actividad odorante de este compuesto aumenta hasta los 30 días de maceración, obteniendo un valor de 4 en los vinos con 8 g/L de virutas (escamas y cubos), próximos a 1.2 en los vinos con 4 g/L de escamas y de alrededor de 0.8 en los

vinos con esta misma dosis pero con forma de cubos. De los 30 a los 90 días de estudio los VAOs disminuyen en todos los casos, manteniéndose este éster odorante activo ($VAO > 1$) únicamente en los vinos con la dosis más alta de virutas. A partir de este momento y hasta el final del estudio, los valores se mantienen prácticamente constantes, con VAOs alrededor de 3 en los vinos con 8 g/L de cubos y alrededor de 1.25 en los vinos con 8 g/L de escamas.

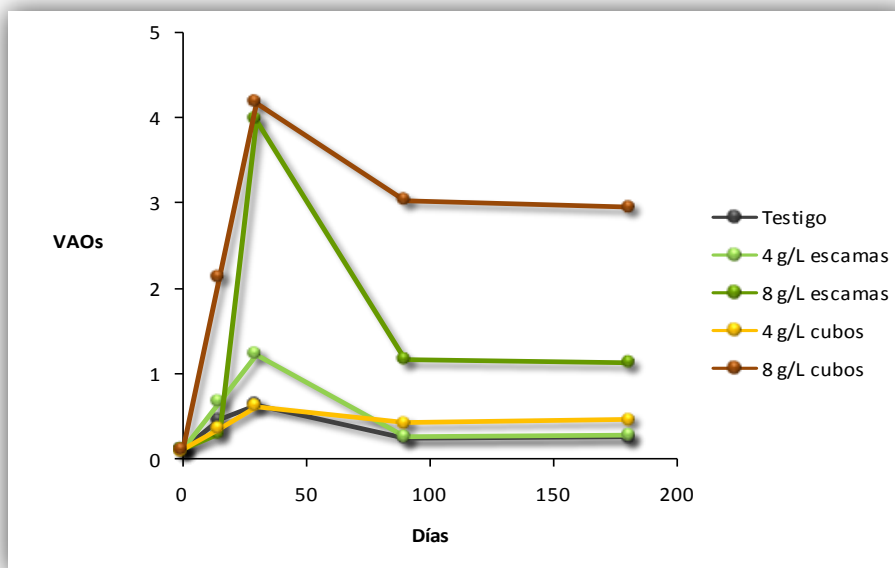


Figura 72. Evolución de los VAOs del butanoato de metilo durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El **butanoato de etilo** es un compuesto que influye de manera importante en el aroma de los vinos, aportándoles aromas frutales de plátano, piña, fresa y manzana con ciertos matices dulces. Aunque su presencia en el vino es debida principalmente al metabolismo secundario de las levaduras durante la fermentación alcohólica, al igual que para el resto de ésteres, durante la crianza y debido al equilibrio esterificación/hidrólisis, pueden producirse variaciones en las concentraciones de este éster y por lo tanto modificaciones de su potencia odorante.

En la figura 73 se muestra la evolución de los VAOs del butanoato de etilo durante la crianza acelerada del vino oloroso y en el vino testigo. Como puede

observarse, los valores de actividad odorante de este compuesto aumentan durante los primeros 30 días de contacto en la mayoría de las muestras, alcanzándose los VAOs más altos en los vinos a los que se le adiciona la dosis más alta de virutas (8 g/L) para ambas formas de virutas ensayadas. A partir de este punto, únicamente se observa un ligero aumento del VAO, hasta los 90 días de contacto, en el vino con 4 g/L de escamas. Por el contrario, en los restantes vinos los valores descienden, hasta VAOs próximos a 30 en los vinos con 8 g/L de escamas y alrededor de 20 en los vinos con la misma dosis de viruta pero con cubos, superiores a los que exhiben los vinos con 4 g/L de virutas.

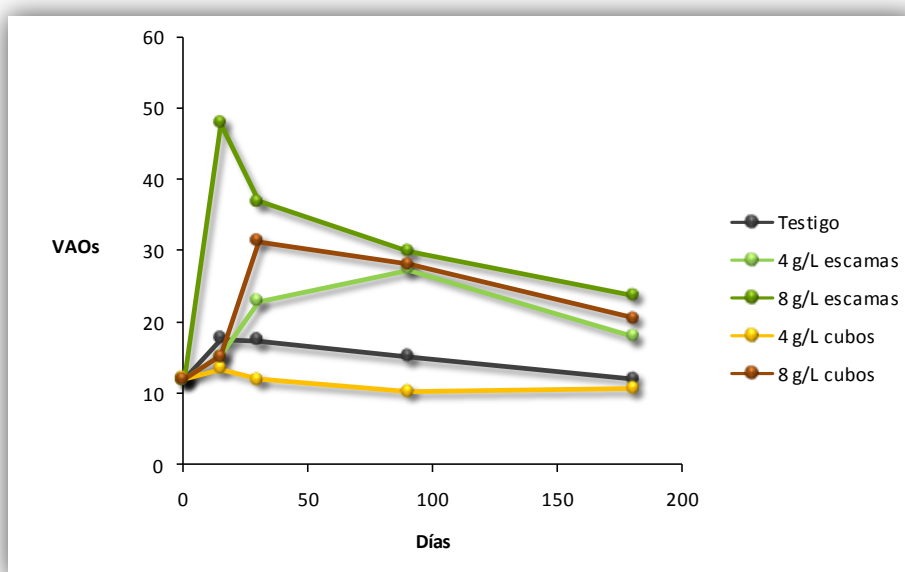


Figura 73. Evolución de los VAOs del butanoato de etilo durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El **acetato de isoamilo** que contribuye al aroma de los vinos con notas aromáticas de plátano se origina principalmente durante la fermentación alcohólica, aunque en los vinos envejecidos mediante crianza oxidativa los contenidos en este compuesto pueden aumentar por esterificación. La variación de los VAOs del acetato de isoamilo durante la crianza acelerada del vino oloroso con virutas de roble y para el vino testigo se muestra en la figura 74. El vino oloroso inicial parte de un VAO próximo a 7, observándose posteriormente un descenso generalizado de los valores de actividad odorante con el tiempo de

maceración, aunque los vinos con 4 g/L de escamas a partir de los 15 días de contacto mantienen constantes los VAOs, y los vinos con 8 g/L, a partir de los 90 días, presentan un ligero aumento.

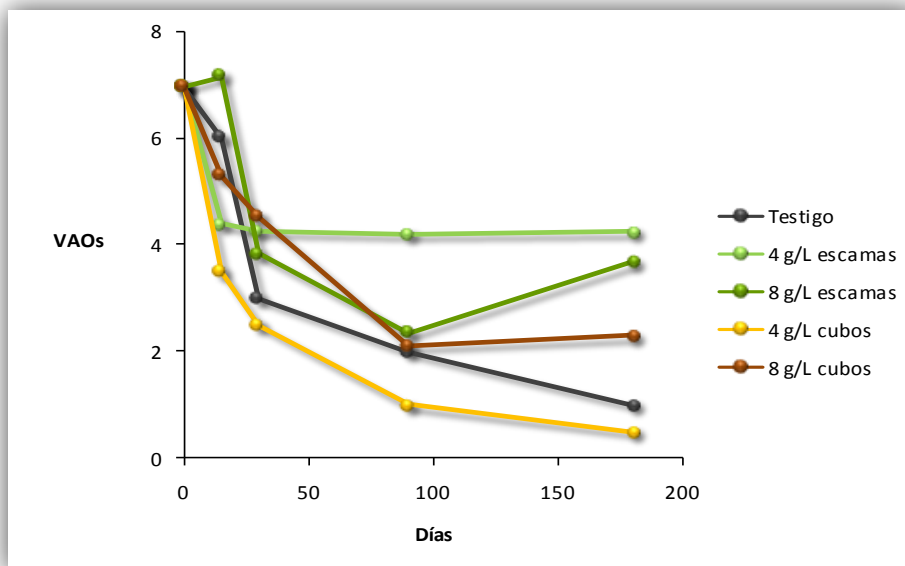


Figura 74. Evolución de los VAOs del acetato de isoamilo durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Por otro lado, destacar que a partir de los 90 días de contacto y para ambas dosis de viruta, los VAOs alcanzados por los vinos con escamas son superiores a los de los vinos con cubos.

El **lactato de etilo** contribuye al perfil aromático de los vinos con notas a fresa, frambuesa y a mantequilla, por lo que se incluye tanto en la serie frutal como en la grasa. En la figura 75, se muestra la evolución de los VAOs de este compuesto en los vinos con virutas y en el vino testigo. En general, los VAOs obtenidos superan ligeramente la unidad durante todo el estudio, lo que da idea de la baja contribución de este compuesto al perfil aromático del vino oloroso.

De forma más detallada, se observa que a los 15 y 30 días de maceración y para las dosis de viruta de 8 g/L y 4 g/L, respectivamente, los vinos con cubos muestran VAOs ligeramente superiores a los vinos con escamas. Éste último

alcanza los valores máximos ($VAO \approx 2$), que sin embargo, son ligeramente inferiores a los que se obtienen en los vinos olorosos envejecidos de forma tradicional, y que alcanzan un valor próximo a los 4 años de crianza oxidativa (Zea *et al.*, 2010). Posteriormente, los valores sufren ligeros altibajos en todas las condiciones ensayadas, excepto en el vino testigo y en el vino con 4 g/L de cubos cuyos VAOs descienden hasta los 180 días de maceración. En este punto final los vinos con 8 g/L de escamas y cubos presentan VAOs iguales y prácticamente iguales a los iniciales, mientras que los vinos con 4 g/L presentan VAOs ligeramente inferiores.

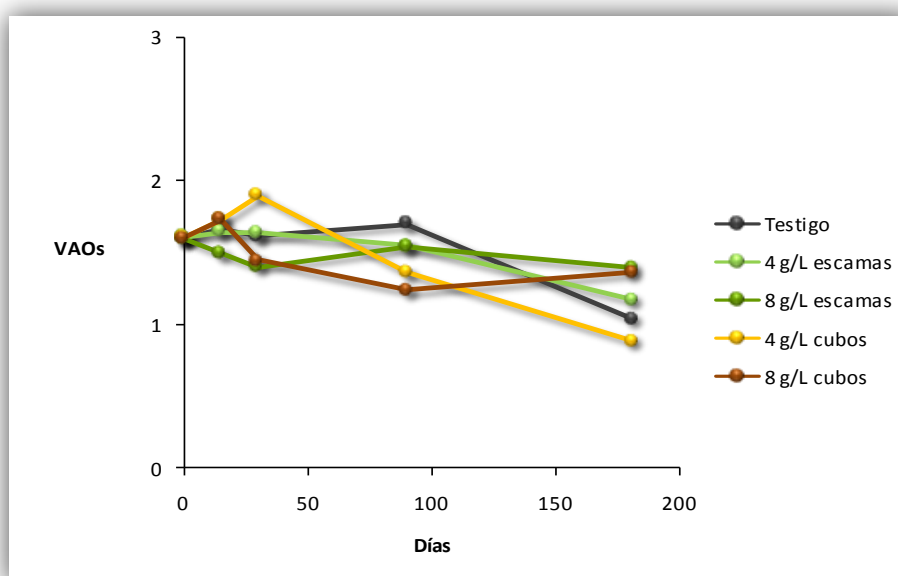


Figura 75. Evolución de los VAOs del lactato de etilo durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El **octanoato de etilo** también se incluye en dos series ya que contribuye al aroma del vino con notas a plátano, piña, pera, fruta madura (serie frutal) y una nota jabonosa que lo incluyen en la serie grasa. La variación con el tiempo de los VAOs de este compuesto para los vinos testigo y con virutas de roble se muestra en la figura 76. Como se observa, el vino oloroso de partida posee un $VAO = 0$ que aumenta acusadamente hasta los 30 días de estudio en todos los vinos, excepto en los vinos con 4 g/L de escamas donde este compuesto comienza a ser odorante activo a partir de los 90 días de maceración. En el

primer grupo de vinos anteriormente mencionados, destacan los adicionados con la dosis más alta de viruta (8 g/L) que alcanzan VAOs máximos próximos a 16 cuando se adicionan cubos y a 21 cuando se emplean escamas. Posteriormente, los valores disminuyen hasta el final del periodo de envejecimiento acelerado hasta llegar a un valor mínimo de 8 en los vinos con cubos y de 4 en el vino testigo y en los macerados con escamas.

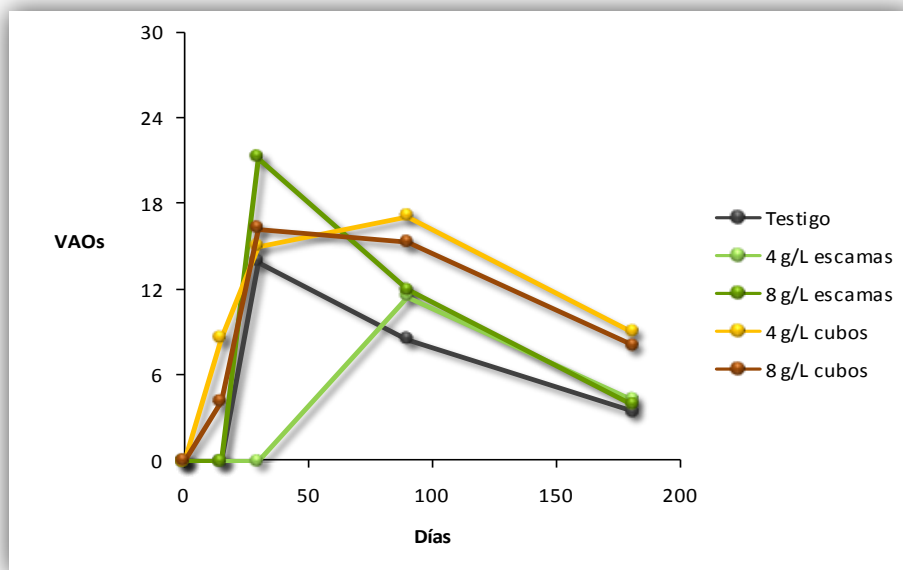


Figura 76. Evolución de los VAOs del octanoato de etilo durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

La **Z-lactona del roble** contribuye al aroma del vino con notas a coco, madera quemada y vainilla. Su presencia en el vino está relacionada directamente con la madera, hecho que ya demostraron autores como Bautista-Ortín *et al.* (2008) al no detectar la Z-lactona del roble en el vino control envejecido en tanques de acero inoxidable. Por lo tanto, su mayor o menor presencia en el vino además de depender de diversos factores íntimamente relacionada con ésta (Chatonnet, 1991; Chatonnet *et al.*, 1992; Fernández de Simon *et al.*, 2006), da idea de la calidad del vino y, por consiguiente, con la aceptación de los consumidores (Spilman, 1999).

Como se observa en la figura 77, la Z-lactona del roble no muestra actividad odorante en el vino testigo durante los 180 días de estudio. Durante los 30 primeros días de maceración, los VAOs aumentan de forma acusada, hecho que confirma la rápida extracción de esta lactona de las virutas de roble. Con VAOs próximos a 9 y 8 destacan los vinos con 8 g/L de escamas y con 4 y 8 g/L de cubos, respectivamente.

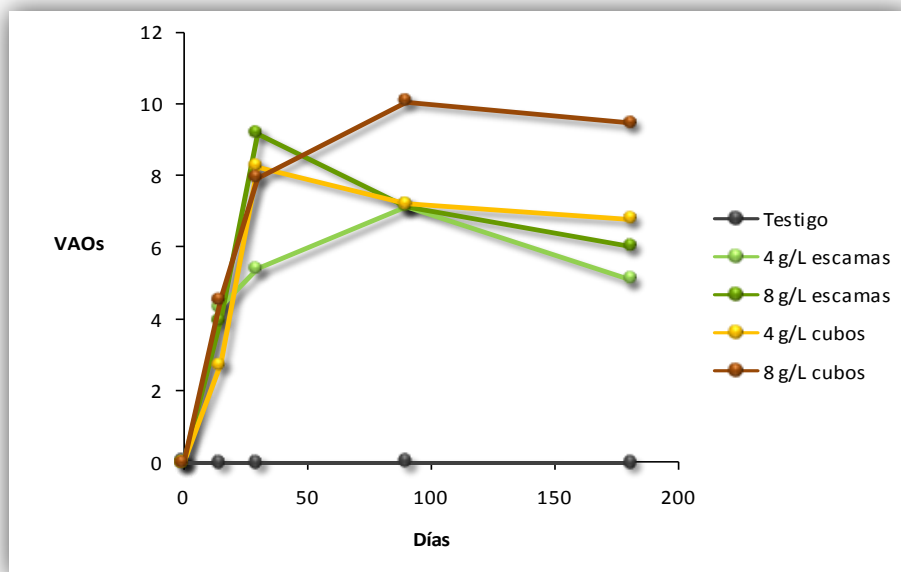


Figura 77. Evolución de los VAOs de la Z-lactona del roble durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

A partir de este momento y hasta los 90 días de envejecimiento acelerado, la actividad odorante únicamente aumenta, aunque más lentamente, en los vinos macerados con 4 g/L de escamas y con 8 g/L de cubos. Posteriormente, y hasta los 180 días de contacto, los VAOs en todos los casos disminuyen ligeramente. Al final del estudio, y para una misma dosis de viruta, los VAOs de los vinos en contacto con cubos son superiores a los de los vinos con escamas, destacando los VAOs más altos de los vinos envejecidos de forma acelerada con 8 g/L de cubos. Por lo tanto, la extracción de la Z-lactona del roble parece estar estrechamente relacionada tanto con la dosis de viruta añadida como con la forma de ésta. En este sentido, Bautista-Ortín *et al.* (2008) también obtienen contenidos más altos de esta lactona cuando maceran virutas con

forma de cubo en vinos tintos. Además, es importante señalar, que autores como Zea *et al.* (2010) obtienen para este compuesto tan característico de la crianza oxidativa, VAOs del mismo orden que los comentados anteriormente en vinos olorosos con más de 10 años de crianza tradicional en el sistema de criaderas y solera.

La contribución sensorial del **linalol** al conjunto del aroma del vino es compleja, ya que este terpeno aporta notas frutales y florales asociadas a rosa, cilantro, lavanda, moscatel y a cítricos. En la figura 78 se muestra la evolución del linalol durante la crianza acelerada del vino oloroso con diferentes dosis y tipos de virutas de roble. En primer lugar, destaca el hecho de que este compuesto únicamente se detecta a los 180 días en los vinos con 4 g/L de virutas y a partir de los 90 cuando la dosis de viruta añadida es 8 g/L, tanto si se emplean escamas como cubos. En segundo lugar, se observa que para un mismo tipo de viruta, los VAOs del linalol son superiores en los vinos con la dosis mayor siendo más altos para las escamas con valores próximos a 4. En este sentido, Marques (2000) observa en ciertos vinos sometidos a un ambiente oxidante una importante liberación de linalol a partir de sus glucósidos.

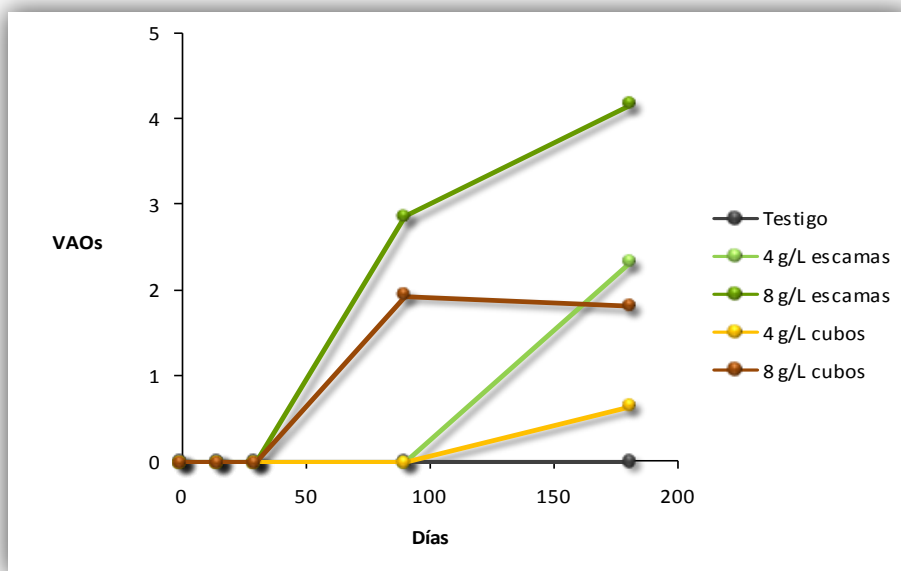


Figura 78. Evolución de los VAOs del linalol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Por último, en la figura 79 y se representan los VAOs totales de la serie frutal obtenidos mediante la suma aritmética de los VAOs individuales de todos los compuestos agrupados en esta serie. Además, se ha realizado, para cada tiempo de contacto, un análisis de varianza (ANOVA), representándose con letras diferentes aquellos valores que mostraron diferencias significativas al 95% de confianza. En primer lugar es importante destacar que durante todo el tiempo de estudio y para todas las condiciones ensayadas, los VAOs obtenidos para la serie frutal son superiores a 90. Estos valores se alcanzan a los 3 años de crianza tradicional por lo que, en principio, cualquiera de las condiciones ensayadas supondría una mayor rapidez en la obtención de los aromas frutales del vino oloroso. Además, en los vinos con la dosis más alta de viruta (8 g/L) y a los 30 días de maceración se obtienen los VAOs más altos, 161 si se emplean escamas y 148 si se añaden cubos. Estos valores aunque son algo menores se aproximan a los de la 3ª escala del sistema de criaderas y solera, equivalente a 6 años de envejecimiento tradicional.

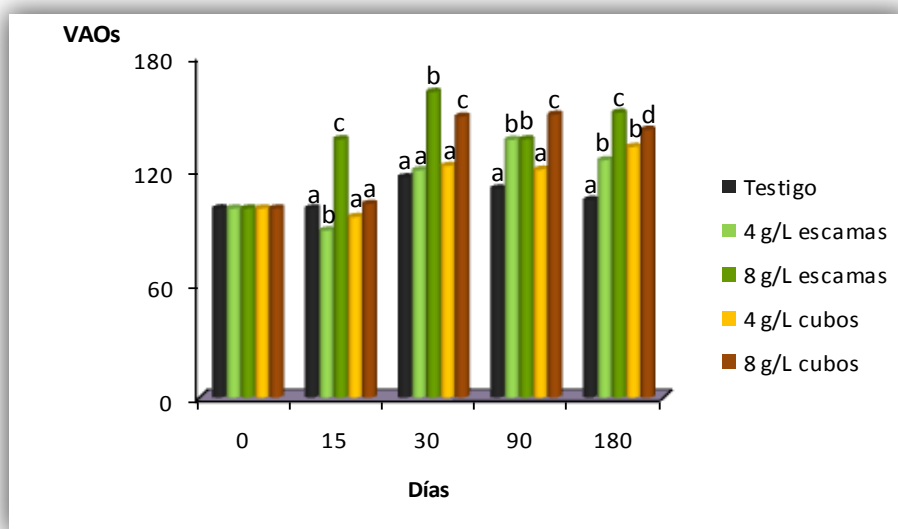


Figura 79. Evolución de los VAOs de la serie frutal durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Por último, para cada tiempo de contacto se obtienen diferencias significativas tanto por la dosis de viruta como por la forma de ésta. Este hecho

se comentará más adelante cuando se represente la evolución del perfil aromático de los vinos olorosos envejecidos de forma acelerada.

III.2 SERIE GRASA

Se engloban dentro de esta serie los siguientes compuestos: 2,3-butanodiona, 2,3-butanodiol, butanoato de metilo, acetoína, lactato de etilo, 1-hexanol, octanoato de etilo, 1-heptanol, lactato de butilo, 1-octanol, ácido isobutanoico, ácidobutanoico, ácido 2, 3-metilbutanoico, 1-decanol, ácido hexanoico, *E*-nerolidol, *Z*-nerolidol, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, octanoato de 2-feniletanol y ácido láurico. Todos estos compuestos contribuyen al perfil aromático del vino con notas que recuerdan a nata, aceite, jabón, céreo, plastilina, queso, mantequilla, leche, cremoso o rancio. De todos ellos, únicamente la 2,3-butanodiona, el 2,3-butanodiol, el butanoato de metilo, el lactato de etilo y el octanoato de etilo presentan VAOs > 1 durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble. A continuación solamente se comentará la 2,3-butanodiona y el 2,3-butanodiol ya que los tres restantes se han comentado en la serie frutal en la que también están incluidos.

La **2,3-butanodiona** es un compuesto dicarbonílico que influye de manera importante en los aromas de los vinos envejecidos en condiciones oxidantes. Su presencia en el vino está relacionada con la oxidación de la acetoína, y aporta al vino notas que recuerdan a yogurt y mantequilla. Como se observa en la figura 80, tanto en los vinos con virutas como en el vino testigo la evolución de los VAOs de la 2,3-butanodiona con el tiempo de maceración es similar. El valor de actividad odorante del vino oloroso de partida (VAO \approx 18) aumenta acusadamente durante los primeros 30 días de contacto, alcanzando el máximo valor (VAO \approx 90) el vino con 8 g/L de escamas. Este hecho también es observado por Zea *et al.* (2010) en los vinos tipo oloroso envejecidos de forma tradicional observa también que los VAOs de la 2,3-butanodiona aumentan de manera muy acusada en sus 3 primeros años de crianza, si bien son menores que los citados anteriormente.

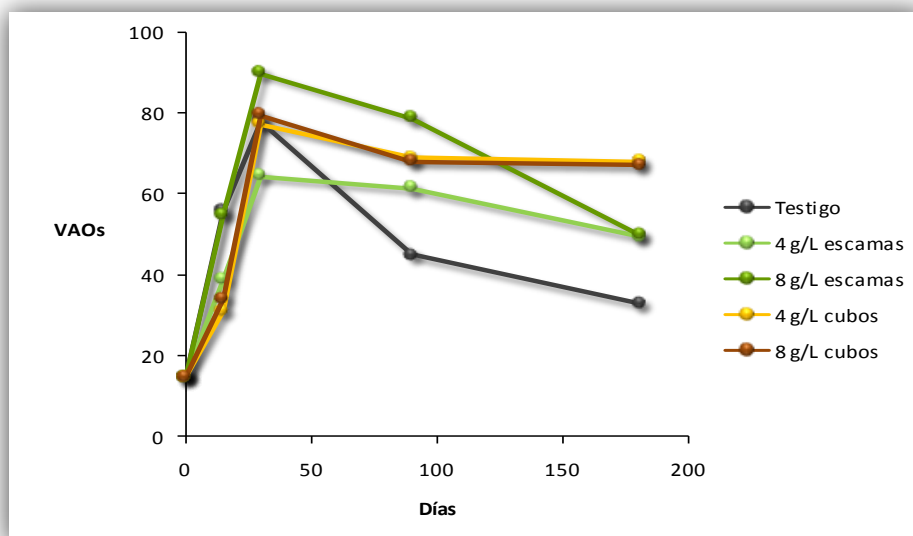


Figura 80. Evolución de los VAOs de la 2,3-butanodiona durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Posteriormente, los VAOs de la 2,3-butanodiona descienden tanto en el vino testigo como en los vinos envejecidos de forma acelerada con virutas, siendo este descenso menos acusado en los vinos con cubos que presentan al final del estudio valores iguales próximos a 70. De forma similar, los vinos con escamas muestran a los 180 días VAOs próximos a 50, sin que existan diferencias por la dosis de viruta añadida. Por último, señalar que la pérdida mayor de actividad odorante de este compuesto se produce en el vino testigo donde los VAOs finales se aproximan a 30.

El **2,3-butanodiol** es un compuesto cuyo aroma está descrito como dulce, cremoso y con notas que recuerdan a la mantequilla. Su formación en los vinos va ligada a la acetoína, la cual por reducción de un grupo carbonilo a hidroxilo produce este compuesto. En la figura 81 se muestran los VAOs en el vino oloroso testigo y en los envejecidos con diferentes dosis y tipos de virutas de roble, observándose en estos últimos una evolución similar, con aumento generalizado de los valores durante el estudio. Destacan por sus VAOs más altos los vinos con 8 g/L de escamas que alcanzan valores próximos a 9 a los 180 días de contacto. Para este mismo tiempo, los vinos obtenidos con las restantes condiciones de

maceración ensayadas muestran VAOs ≈ 6 sin que se aprecien diferencias significativas ni por el tipo de viruta ni por la dosis de ésta añadida.

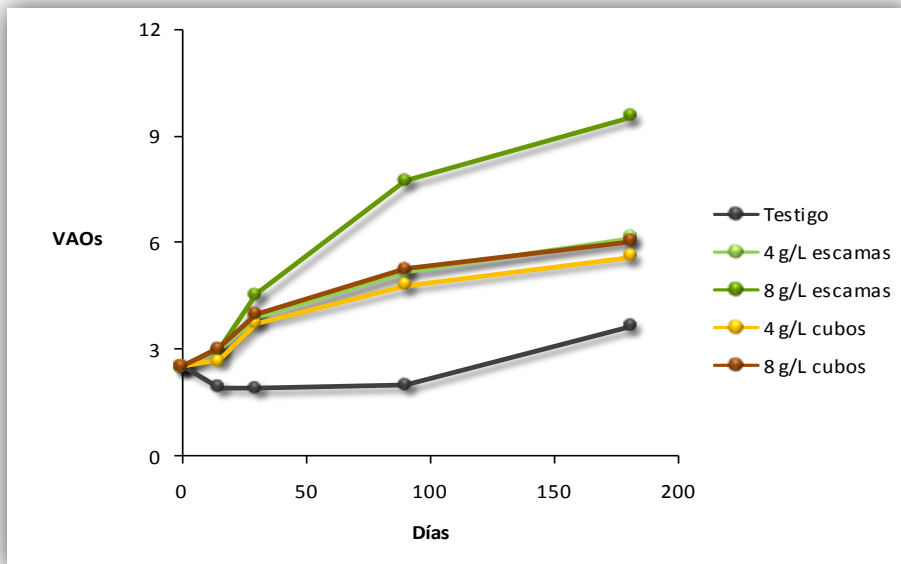


Figura 81. Evolución de los VAOs del 2,3-butanodiol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

La evolución ascendente con el tiempo de los VAOs del 2,3-butanodiol es también una característica observada en los vinos olorosos con crianza oxidativa tradicional, aunque con valores inferiores a los obtenidos en los vinos envejecidos de forma acelerada con virutas de roble.

Los VAOs totales de la serie odorante grasa en función del tiempo de contacto de las virutas con el vino se representa en la figura 82. La tendencia al incremento de la actividad odorante hasta los 30 días de contacto y el posterior descenso hasta los 180 días, es parecida para los vinos envejecidos con escamas y cubos, y para las dos dosis de viruta ensayada, alcanzándose VAOs máximos de 125 en el vino con 8 g/L de escamas.

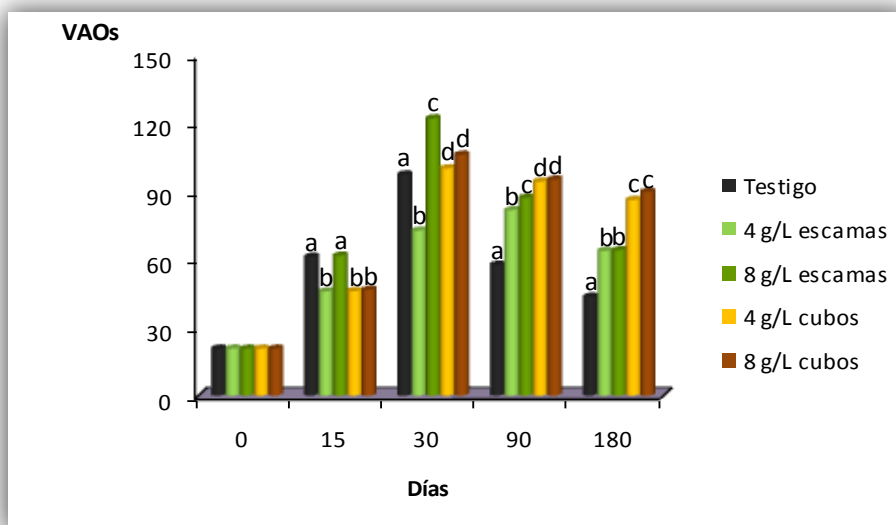


Figura 82. Evolución de los VAOs de la serie grasa durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Los resultados del análisis de varianza (ANOVA al 95% de confianza) realizado para cada tiempo de contacto sobre los VAOs de la serie grasa ponen de manifiesto que no es posible distinguir por la dosis de viruta añadida (4 g/L u 8 g/L) a los vinos envejecidos con cubos, en ningún momento del estudio. Por el contrario, sí es posible distinguir a este nivel de confianza a los vinos con escamas y diferente dosis de viruta, excepto a los 180 días de maceración. Además, durante todo el periodo de estudio, exceptuando a los 15 días de contacto, los VAOs totales de la serie grasa a un mismo tiempo y misma dosis de viruta añadida se diferencian al 95% de confianza según el tipo de viruta empleada.

III.3 SERIE ESPECIADA

Esta serie la componen principalmente la Z-lactona del roble (comentada anteriormente en la serie frutal), el 4-etilguayacol, el eugenol y la vanillina. Además, también hay que considerar aunque con valores de actividad odorante inferiores a 1, el 5-metilfurfural, la E-lactona del roble y el metileugenol. Estos

compuestos exhiben aromas asociados a términos como vainilla, clavo, anís dulce o curry.

El **4-etilguayacol** aporta al vino notas aromáticas a clavo, aunque también ahumadas, a pan tostado, por lo que también se incluye en la serie empireumática. En vinos envejecidos en barriles de madera sus contenidos aumentan con el tiempo, ya que ésta cede precursores volátiles producidos por degradación térmica de la madera en el tostado y/o extracción de compuestos presentes en la lignina (Bayonove *et al.*, 2000). En la figura 83 se muestra la evolución de los VAOs de este compuesto en el vino testigo y en los vinos envejecidos de forma acelerada con virutas de roble. Como puede observarse, el vino oloroso presenta un VAO inicial sobre 1.15, aumentando posteriormente hasta los 30 días de maceración en todos los vinos excepto en el adicionado con 8 g/L de cubos que continúa aumentando hasta los 90 días. Los VAOs más altos se alcanzan en los vinos con la dosis mayor de viruta añadida.

La evolución que muestran el vino testigo y los vinos con la dosis menor de viruta durante todo el tiempo de estudio es muy similar, si bien al final de éste (180 días), los vinos con 4 g/L de cubos presentan valores de actividad odorante ligeramente superiores aunque en todo caso muy próximos a la unidad.

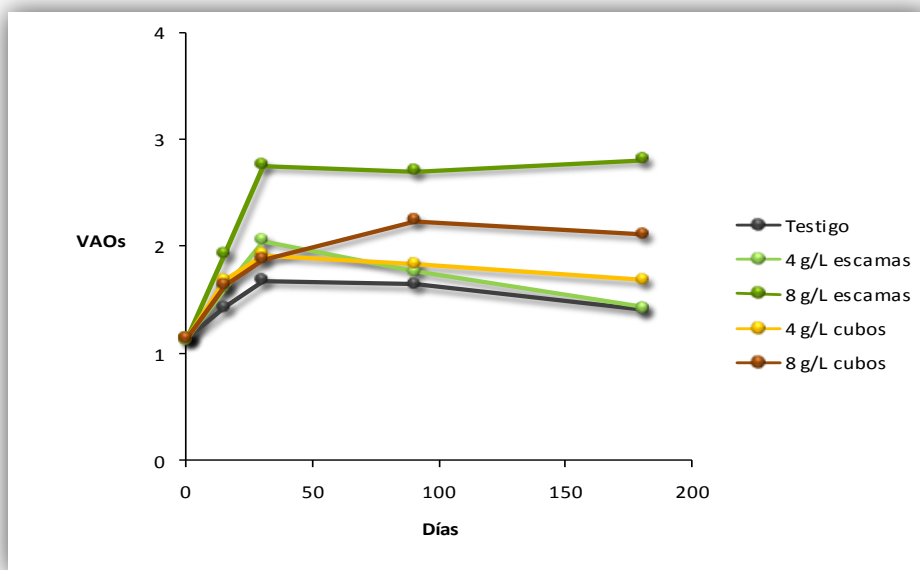


Figura 83. Evolución de los VAOs del 4-etilguayacol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El **eugenol** es un compuesto muy interesante desde el punto de vista olfativo debido a que su umbral de percepción es muy bajo. Este fenol volátil, también proviene de la madera y aporta a los vinos un característico aroma a la especia clavo. En la figura 84 se representa la evolución de los VAOs de este compuesto para los vinos estudiados y como puede observarse, el vino testigo posee una actividad odorante nula. En los vinos con virutas los VAOs se incrementan de manera acusada durante los primeros 90 días de maceración en los vinos con escamas y durante los 180 días de estudio en los vinos con cubos. Además, para ambos tipos de virutas los VAOs más altos se alcanzan en los vinos con la dosis de 8 g/L.

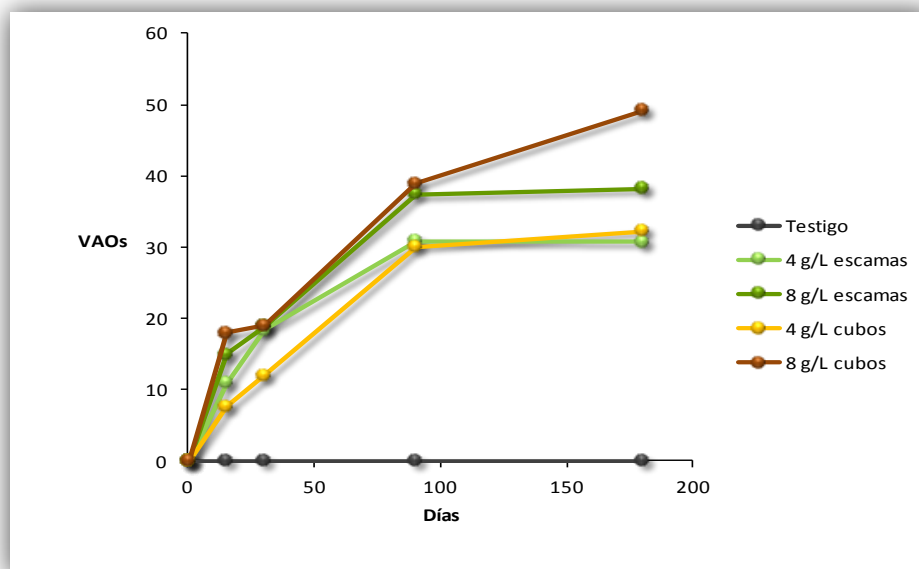


Figura 84. Evolución de los VAOs del eugenol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

La **vanillina** es un aldehído fenólico que destaca por su gran importancia sensorial ya que aunque está presente en cantidades bajas es más odorante que el resto de aldehídos. Además, es la principal sustancia responsable del olor a vainilla que caracteriza a muchos vinos de crianza (Singleton, 1995). La evolución de los VAOS de la vanillina durante las experiencias de maceración con virutas de roble en vino oloroso se muestra en la figura 85. Como era previsible, en el vino testigo no se detecta la vanillina dado que el origen químico de ésta se encuentra en la lignina de la madera. En los vinos con virutas los VAOs aumentan durante los 180 días de estudio excepto cuando se adicionan 4 g/L de cubos que permanecen prácticamente constantes a partir de los 30 días. Además, para cada dosis de viruta añadida los vinos con escamas presentan los VAOs más altos (alrededor de 20).

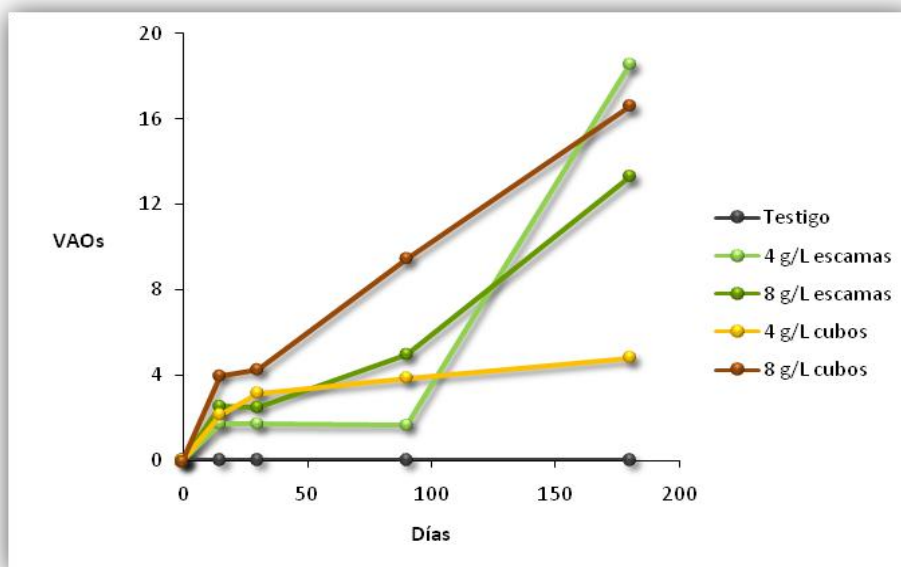


Figura 85. Evolución de los VAOs de la vanillina durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

La suma de los VAOs totales de todos los compuestos englobados en la serie especiada para el vino oloroso envejecido de forma acelerada con diferentes dosis y tipos de virutas de roble se muestra en la figura 86. Se observa una tendencia generalizada al aumento de estos aromas con el tiempo de contacto, alcanzándose a los 180 días VAOs > 45, destacan los vinos con 8 g/L de escamas y cubos que muestran VAOs próximos a 68 y 78, respectivamente. Por el contrario, en el vino testigo los valores permanecen constantes y próximos a 1.7 durante todo el periodo estudiado.

Por otro lado, el ANOVA (95% de confianza) realizado sobre los VAOs totales de esta serie a cada tiempo de maceración permite diferenciar para cada tipo de viruta (escamas o cubos) a los vinos por la dosis añadida. Además, para cada tiempo de estudio y una dosis de 4 g/L de virutas, también es posible diferenciar a los vinos por el tipo de viruta empleada. Por el contrario, para la dosis de 8 g/L los valores no presentan diferencias significativas según el tipo de viruta añadida, excepto a los 180 días de maceración.

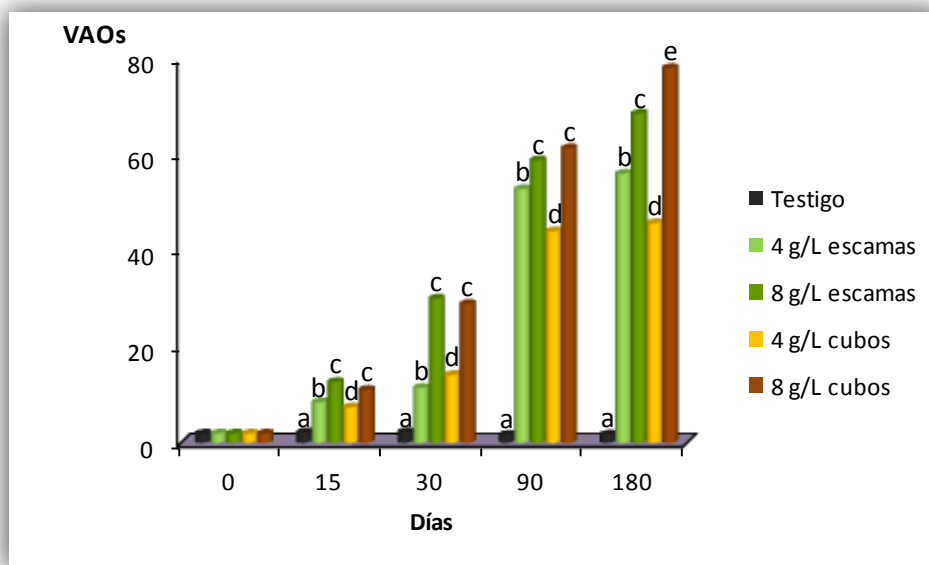


Figura 86. Evolución de los VAOs de la serie especiada durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

III.4 SERIE BALSÁMICA

En esta serie odorante están incluidos los compuestos que presentan aromas que recuerdan a medicinal, regaliz, ungüento, eucalipto o licor. Los compuestos que pertenecen a esta serie son: acetato de etilo, 1,1-dietoxietano, metanol, 1-butanol, y pantolactona. Únicamente 1,1-dietoxietano y acetato de etilo presentan concentraciones superiores a su umbral de precepción, por lo que serán los que participen más en el aroma balsámico de los vinos olorosos envejecidos de forma acelerada. Dado que estos compuestos ya han sido comentados en la serie frutal, en la que también se engloban, en este apartado sólo se comentará la figura 87 donde se muestra el sumatorio de los VAOs de todos los compuestos que aportan al vino aromas balsámicos. Como puede verse, en los vinos testigo y envejecidos de forma acelerada con virutas los VAOs tienden a aumentar con el tiempo, si bien destaca el incremento producido entre los 90 y 180 días de estudio. Al final se alcanzan valores superiores a 16 en todos los vinos siendo mayor (VAO \approx 18.3) el alcanzado por el vino con 4 g/L de escamas.

El análisis estadístico (ANOVA al 95% de confianza) realizado a los VAOs totales de la serie balsámica para cada tiempo, no muestra diferencias significativas a los 15 días de contacto en el vino con escamas entre la dosis de 4 g/L y 8 g/L y a los 180 días en el vino con cubos. El mismo análisis muestra diferencias significativas entre los vinos por la dosis añadida, para un mismo tipo de viruta empleada, aunque no es posible distinguir entre los vinos con 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos a los 15 días.

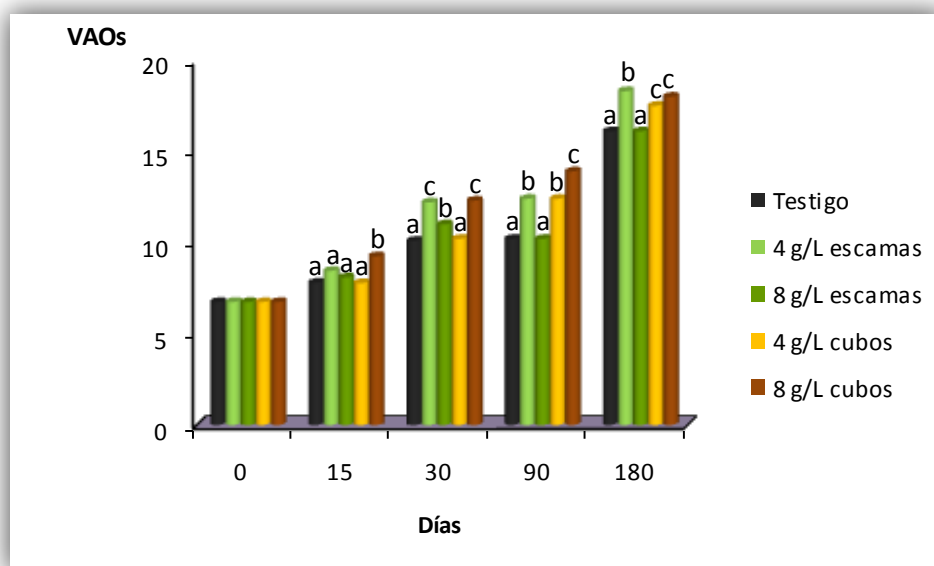


Figura 87. Evolución de los VAOs de la serie balsámica durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

III.5 SERIE QUÍMICA

La serie odorante química engloba a los compuestos que presentan aromas individuales descritos como compuesto químico, desinfectante, sintético, pintura, acetona, pegamento, barniz, alcohol, licores, esmalte de uñas, goma o plástico. Los compuestos analizados que se incluyen en esta serie son el acetato de etilo, metanol, butanoato de metilo, 2-butanol, 1-propanol, acetato de butilo, isobutanol, alcoholes isoamílicos, p-cimeno, acetato de hexilo, 2-metil-1-pentanol, 3-metil-1-pentanol, 1-octanol, alcohol bencílico, ácido hexanoico, 4-etilfenol, octanoato de 2-feniletanol y ácido láurico. De los compuestos

pertenecientes a esta serie, únicamente acetato de etilo, butanoato de metilo, isobutanol y alcoholes isoamílicos contribuyen directamente al aroma de los vinos estudiados (VAOs > 1) y serán los que se expongan a continuación. Los dos primeros compuestos se engloban también en la serie frutal y han sido comentados anteriormente.

El **isobutanol** es un compuesto que procede del metabolismo de las levaduras, principalmente durante la etapa fermentativa, y que cede al vino notas odorantes que recuerdan al esmalte de uñas o alcohol por lo que, en principio, no contribuirá de manera positiva al conjunto del aroma del vino. En la figura 88 se muestra la evolución de los VAOs de este alcohol en los vinos estudiados. En general, los VAOs obtenidos no superan la unidad, por lo que el isobutanol no participa directamente en el aroma de estos vinos, excepto en el vino con 8 g/L de escamas que a los 15 días de maceración se obtienen valores de 1.22.

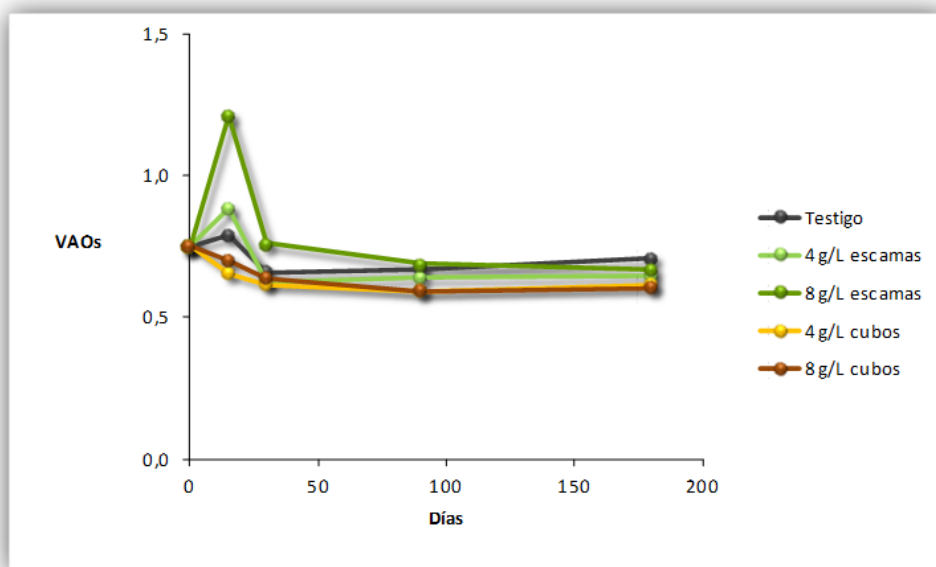


Figura 88. Evolución de los VAOs del isobutanol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Los **alcoholes isoamílicos** presentan notas aromáticas que recuerdan a whisky, alcoholes de fusel y esmalte de uñas, con matices amargos, siendo su

síntesis en los vinos prácticamente paralela al isobutanol. Como se representa en la figura 89, la evolución de todos los vinos es similar ya que, los VAOs experimentan un descenso durante los 180 días de estudio, más acusado durante los 15 primeros días. Los VAOs finales son inferiores a la unidad en todos los vinos excepto en los vinos con 8 g/L de escamas que alcanzan valores próximos a 1.33.

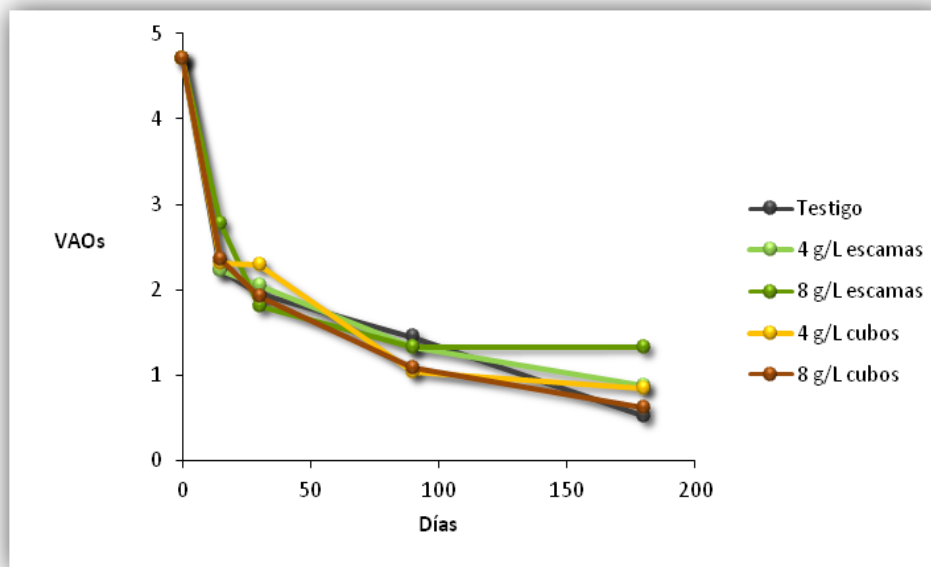


Figura 89. Evolución de los VAOs de los alcoholes isoamílicos durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

La suma de los VAOs individuales de todos los compuestos pertenecientes a esta serie se representa en la figura 90. Para todas las condiciones de envejecimiento acelerado con virutas, los aromas químicos aumentan ligeramente con el tiempo de estudio, excepto a los 90 días que descienden ligeramente. En cualquier caso, el incremento más acusado se observa al final del estudio (180 días), donde la actividad odorante del conjunto de estos aromas es superior a 15 para la dosis de 4 g/L de virutas y a 17 para la dosis de 8 g/L.

El ANOVA, al 95 % de confianza, realizado sobre los VAOs de la serie química en el vino oloroso para cada tiempo de estudio permite diferenciar a los vinos envejecidos con un mismo tipo de viruta (escamas o cubos) por la dosis de

ésta añadida. También, este análisis discrimina en la mayoría de los casos a los vinos con la misma dosis y por el tipo de viruta empleada.

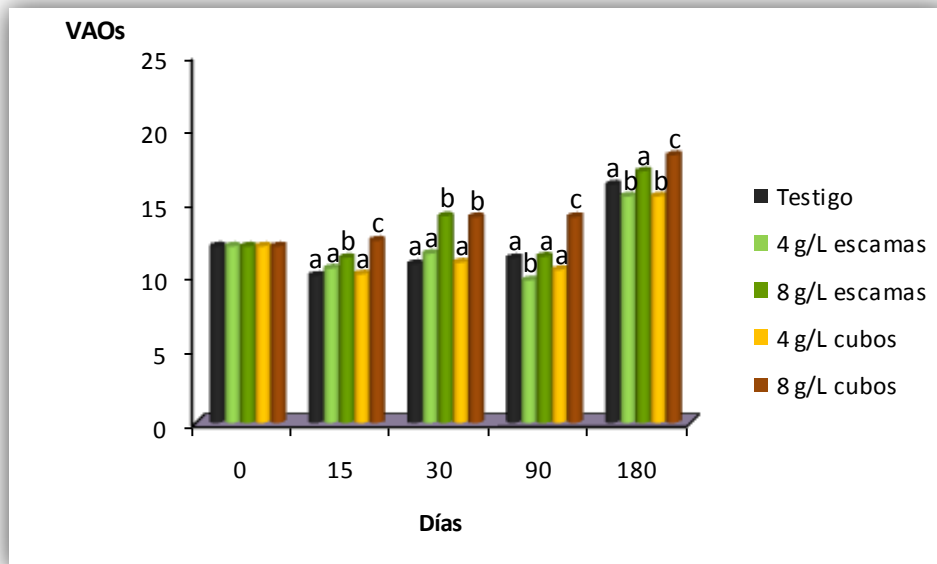


Figura 90. Evolución de los VAOs de la serie química durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

III.6 SERIE EMPIREUMÁTICA

Los compuestos englobados dentro de la serie empireumática, y que presentan actividad odorante (VAOs > 1) en los vinos envejecidos de forma acelerada con virutas de roble son Z-lactona del roble, 4-etilguayacol y guayacol, los dos primeros ya comentados anteriormente. Además, en esta serie odorante hay que incluir al piruvato de etilo, 4-metil-1-pentanol, 3-metil-1-pentanol, furfural, benzaldehído, γ -butirolactona, E-lactona del roble, pantolactona, siringol y succinato de monoetilo, si bien su participación en el aroma es menor dado que presentan VAOs inferiores a 1 durante todo el estudio. Todos los compuestos mencionados presentan notas aromáticas que recuerdan a tostado, cacao, caramelo, café, pan tostado, incienso, ahumado y madera quemada.

El **guayacol**, junto con otros fenoles volátiles, de aromas ahumados o tostados, se forma al degradarse la lignina que contiene la madera durante el

proceso de tostado de ésta (Bayonove *et al.*, 2000; Togores, 2003; Arapitsas *et al.*, 2004; Bautista-Ortín *et al.*, 2008).

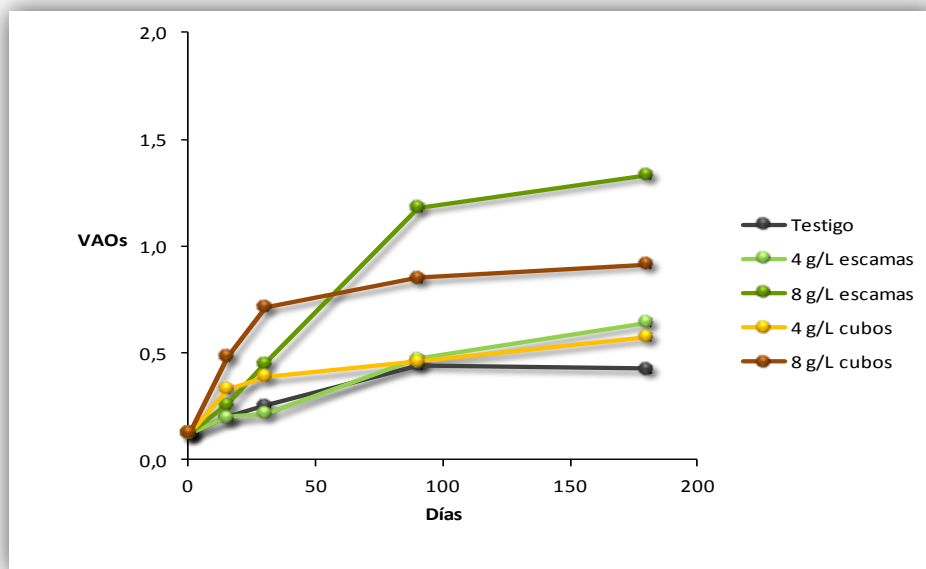


Figura 91. Evolución de los VAOs del guayacol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

En la figura 91 se representa la evolución de la actividad odorante del guayacol en el vino testigo y en los vinos envejecidos de forma acelerada con virutas. En todos los casos, excepto en los vinos con 8 g/L de escamas a partir de los 90 días de maceración, los VAOs se mantienen por debajo de la unidad, mostrando este compuesto escasa actividad odorante. En los vinos anteriormente mencionados se observa un incremento acusado de los VAOs durante los primeros 90 días de estudio (VAOs = 1.18), lo que está relacionado con una extracción continuada del guayacol durante este tiempo.

La suma de los VAOs individuales de todos los compuestos pertenecientes a la serie empireumática para los vinos estudiados se muestra en la figura 92. Como se observa, durante los primeros 15 días de estudio se observan los aumentos más acusados de los VAOs en los vinos con virutas de roble, mientras que se mantienen prácticamente constantes en el vino oloroso testigo. Posteriormente, los VAOs continúan aumentando, aunque de forma más suave,

hasta los 30 días de contacto para los vinos con 8 g/L de escamas y 4 g/L de cubos y hasta los 90 días en los vinos con 4 g/L de escamas y 8 g/L de cubos.

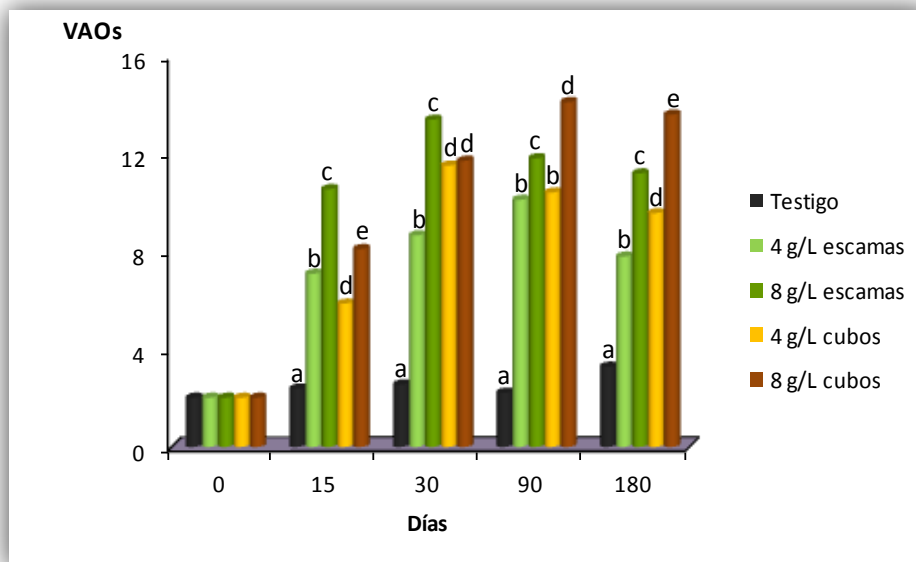


Figura 92. Evolución de los VAOs de la serie empireumática durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El análisis de varianza (ANOVA al 95% de confianza) realizado al sumatorio de VAOs de la serie, a fin de distinguir las diferentes condiciones de envejecimiento acelerado con virutas de roble para cada tiempo de contacto, pone de manifiesto que los vinos con escamas muestran diferencias significativas entre la dosis de 4 g/L y 8 g/L durante todo el estudio. Igual comportamiento se observa en los vinos con cubos excepto a los 30 días de maceración donde las notas empireumáticas de estos vinos son prácticamente iguales. Además, los vinos con la misma dosis de viruta se diferencian según el tipo empleado (escamas o cubos) en cada tiempo de contacto, excepto a los 90 días donde los vinos con una dosis de 4 g/L no muestran diferencias significativas.

III.7 SERIE FLORAL

Los aromas llamados florales están relacionados con términos que recuerdan a flores como rosa, lavanda, margarita, jazmín, violeta o lila, entre

otros. Los compuestos que pertenecen a esta serie son: octanal, furfural, 3-hidroxibutanoato de etilo, lactato de butilo, linalol, 1-octanol, succinato de dietilo, 1-decanol, β -citronelol, acetato de 2-feniletanol, 2-feniletanol, *E*- y *Z*-nerolidol y octanoato de 2-feniletanol. Éste junto con el linalol pueden considerarse entre todos ellos como los contribuyentes más directos al aroma floral, ya que son los únicos que presentan VAOs > 1.

En la figura 93 se muestra la evolución del VAO del 2-feniletanol con el tiempo de crianza acelerada en los vinos testigo y con virutas de roble. Este alcohol comunica a los vinos un agradable aroma a rosas y miel. El vino oloroso de partida presenta un VAO inicial de 5, el cual aumenta ligeramente a los 180 días. Durante los primeros 15 días de estudio todos los vinos con virutas alcanzan VAOs alrededor de 6. Sin embargo, posteriormente y hasta los 30 días los valores disminuyen suavemente en todas las muestras, excepto en los vinos con 4 g/L de cubos que permanecen constantes. A partir de este punto y hasta los 180 días de contacto los VAOs vuelven a aumentar en los vinos con escamas, mientras que en los vinos con cubos se mantienen prácticamente constantes.

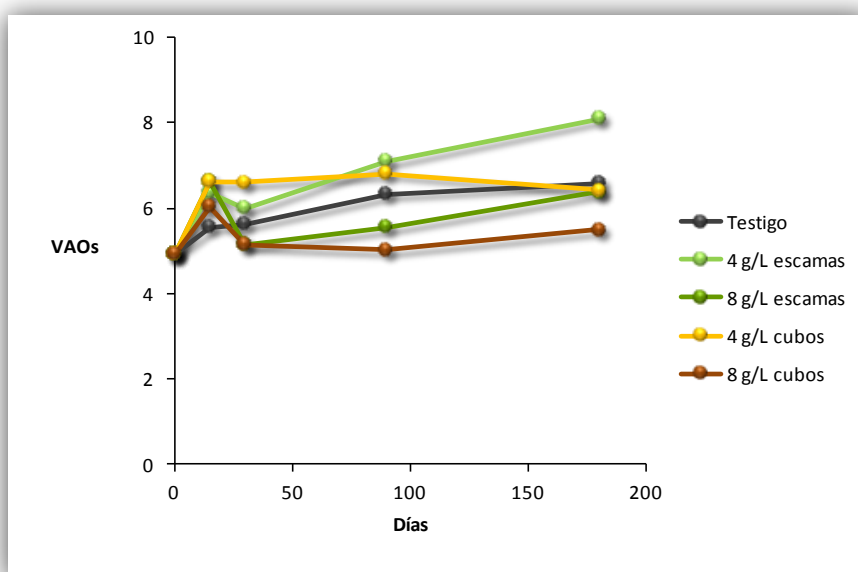


Figura 93. Evolución de los VAOs del 2-feniletanol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

El **linalol** es un terpeno con un aroma que recuerda a flores como la rosa o la lavanda, aunque también presenta notas aromáticas a cítricos y a moscatel. Este terpeno es el único que contribuye directamente al aroma de los vinos olorosos estudiados, con contenidos superiores a su umbral. Análisis realizados por Zea *et al.* (2001) en vinos sherry sometidos a crianza oxidativa tradicional también reflejan una cantidad mínima de terpenos en los mismos, siendo identificados β -citronelol, *E*-nerolidol y linalol, si bien solamente este último es odorante activo. El origen de éste alcohol monoterpénico es fundamentalmente varietal, aunque Bayonove *et al.* (2000) indican que los contenidos pueden modificarse acusadamente durante la conservación de los vinos debido a interconversiones catalizadas en medio ácido.

En la figura 94 se representa la evolución de los VAOs del linalol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con diferentes dosis y tipos de virutas de roble. Como puede observarse, debido a su escasa presencia, este compuesto no es odorante activo hasta después de 90 días de maceración en los vinos con una dosis de viruta de 4 g/L y después de 30 días si la dosis empleada es 8 g/L, para ambos tipos de viruta. Posteriormente, se observa un incremento generalizado de la actividad odorante del linalol con el tiempo, alcanzándose, para cada una de las dosis de virutas ensayadas los VAOS más altos en los vinos con escamas. Marques (2000) observa en vinos sometidos a un ambiente oxidante una importante liberación de linalol a partir de sus glucósidos, lo que podría explicar, en cierta medida, la evolución de la actividad odorante del linalol en el vino oloroso estudiado.

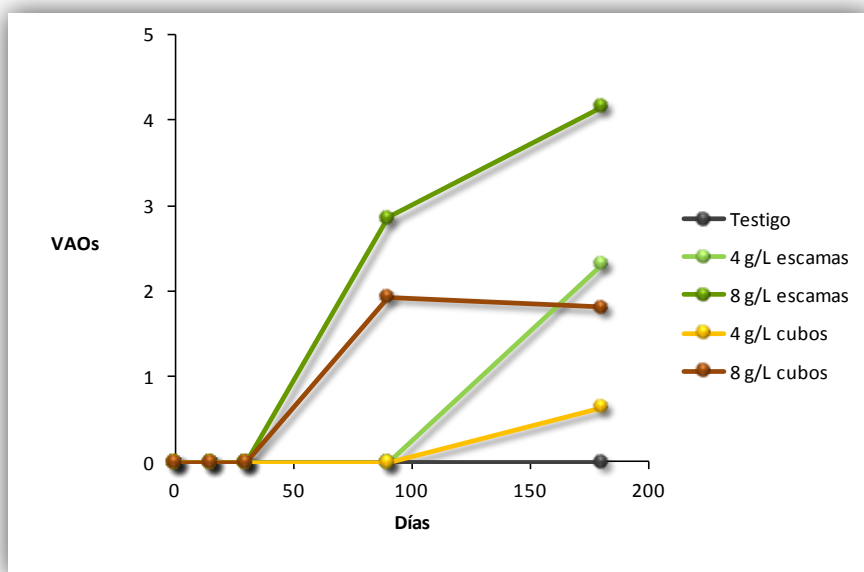


Figura 94. Evolución de los VAOs del linalol durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

En la figura 95 se muestra el sumatorio de los VAOs de todos los compuestos que aportan aromas florales al vino oloroso estudiado. Como puede observarse, los valores de actividad odorante aumentan ligeramente durante los primeros 15 días de maceración alcanzando VAOs próximos a 8 en todas las condiciones ensayadas. Posteriormente, y hasta los 90 días se observan ligeras oscilaciones alcanzándose los valores promedio más altos en los vinos con la dosis de 8 g/L. A los 180 días, los VAOs de la serie floral aumentan de forma generalizada en todos los vinos.

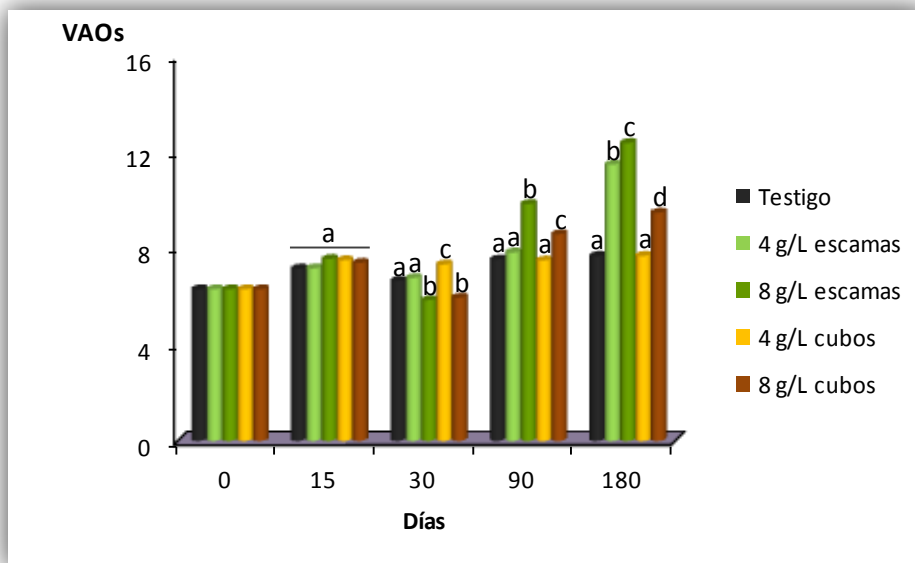


Figura 95. Evolución de los VAOs de la serie floral durante el envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas de roble

Por último, el ANOVA al 95% de confianza realizado sobre los valores de actividad odorante de la serie floral para cada tiempo de maceración muestra que a los 15 días no se diferencian los vinos ni por la dosis de viruta ni por la forma de la misma. Además, durante el tiempo restante, y para cada tipo de viruta, los VAOs de los vinos se diferencian significativamente según la dosis empleada. Asimismo, para cada una de las dosis de viruta añadida, los VAOs florales distinguen a los vinos según el tipo de viruta empleada, excepto a los 30 días donde los vinos con 8 g/L de virutas no muestran diferencias significativas según se empleen escamas o cubos y a los 90 días en los vinos con 4 g/L.

III.8 SERIE VEGETAL

Los aromas llamados vegetales están relacionados con términos como hierba, heno, leñoso, vegetal, patata cocida y herbáceo. Pertenecen a esta serie el piruvato de etilo, 3-metil-pentanol, 1-hexanol, Z-3-hexenol, hexanoato de hexilo, metionol y E- y Z-nerolidol. Como se puede observar en ellas, todos los compuestos aromáticos pertenecientes a la serie vegetal muestran VAOs < 1 y, además, el VAO global de la serie vegetal obtenido mediante la suma de los

valores individuales de los compuestos anteriormente mencionados también es inferior a la unidad, por lo que no se comentarán. Este hecho indica la baja contribución de los aromas vegetales (tradicionalmente considerados negativos) al perfil aromático de los vinos olorosos envejecidos de forma acelerada con virutas de roble. No obstante, conviene mencionar que aunque estos compuestos no contribuyen directamente al aroma de los vinos estudiados, pueden reforzar otras notas aromáticas presentes.

Por otra parte, con el objetivo de conocer si la actividad odorante de los aromas que definen el vino oloroso con virutas se asemeja a la de los vinos olorosos envejecidos de forma tradicional, se han comparado los VAOs globales de cada serie aromática con los correspondientes a los obtenidos en vinos envejecidos tradicionalmente. Así, se observa que los VAOs globales máximos de las series frutal, grasa, balsámica, empireumática y especiada de los vinos con 8 g/L de virutas durante 30 días de contacto, para las cuatro primeras series, y durante 90 días para la quinta, se corresponden de forma aproximada con 4-6 años de crianza tradicional. Además, los valores alcanzados por la serie química, en los vinos con 8 g/L de virutas, y por la floral, en los vinos con escamas, a los 180 días de contacto, son próximos los del vino oloroso con 4 años de crianza. Estos hechos suponen un acortamiento considerable en la obtención de los aromas característicos del vino oloroso.

Después de estudiar de forma independiente la evolución de cada una de las series odorantes durante el envejecimiento acelerado con virutas de roble del vino oloroso, es interesante tener una visión conjunta de todas ellas para cada condición de maceración y en cada tiempo de contacto. La representación gráfica del perfil aromático del vino en forma radial (spider-web diagram) es una de las más usadas en la bibliografía (Moyano *et al.*, 2002; Lozano *et al.*, 2005; Sánchez-Palomo *et al.*, 2006; Lasekan *et al.*, 2007; Loskos *et al.*, 2007; Culleré *et al.*, 2008; Moyano *et al.*, 2009; Sinuco *et al.*, 2010) ya que permite estimar la importancia relativa de cada serie aromática al aroma global del vino, así como comparar de una forma más clara el perfil aromático de vinos elaborados bajo diferentes condiciones.

En la figura 96 se representa el perfil aromático de los vinos estudiados utilizando este tipo de diagrama, en la que cada uno de los ocho vértices del polígono coincide con los VAOs totales de cada una de las ocho series odorantes consideradas: frutal, química, especiada, floral, grasa, empireumática, balsámica y vegetal. Como puede observarse en la figura, para cada tiempo de contacto, los polígonos que representan el perfil aromático de los vinos tienen formas similares, lo que significa que la misma serie tiene una importancia relativa muy parecida. Sin embargo, el diferente tamaño obtenido en cada caso indica la importancia cuantitativa de cada serie en el perfil aromático del vino oloroso envejecido de forma acelerada.

En este sentido, se observa que para cada tiempo de toma de muestra y para una misma dosis de viruta ensayada los perfiles aromáticos del vino oloroso presentan una gran similitud. En los vinos con 4 g/L únicamente las series especiada y grasa muestran diferencias según el tipo de viruta empleada a partir de los 15 días de maceración. Asimismo, los vinos con escamas alcanzan VAOs más altos en la serie especiada, hecho que destaca a los 90 días de estudio. Por el contrario, este tipo de viruta muestra VAOs inferiores para la serie grasa a los 30 y a los 180 días, si bien las diferencias no son tan significativas como las anteriormente comentadas.

Por último, en los vinos con 8 g/L de virutas y, a los 15, 30 y 180 días de maceración, las series frutal y grasa muestran valores ligeramente diferentes según el tipo de viruta empleada, presentando los vinos con escamas VAOs más altos para la primera serie aromática citada y más bajos para la segunda.

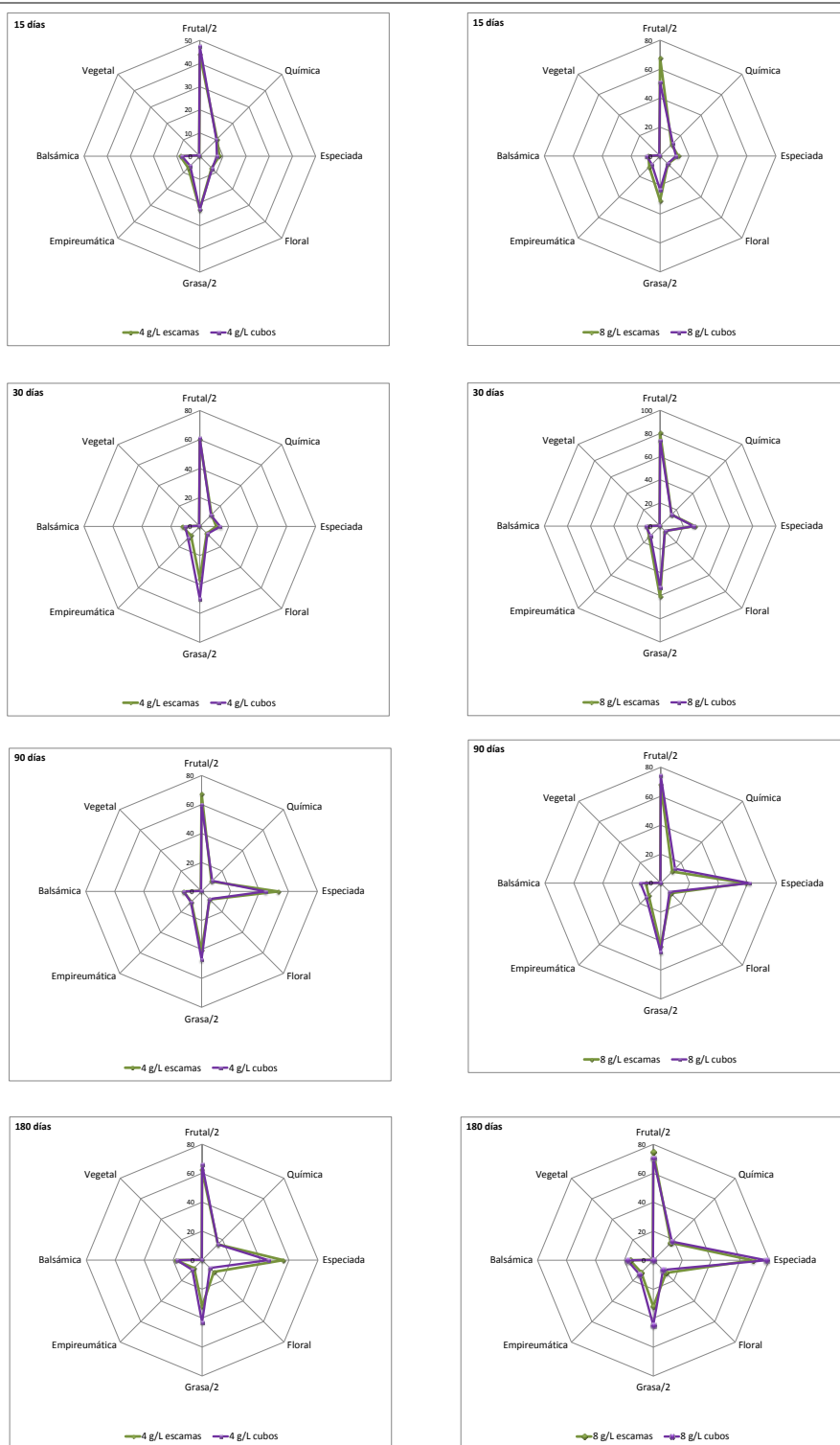


Figura 96. Evolución del perfil aromático del vino oloroso con virutas de roble durante el envejecimiento acelerado

En definitiva, los resultados obtenidos, en términos de aroma y color, permiten considerar el acortamiento de crianza oxidativa tradicional de los vinos olorosos utilizando un sistema alternativo basado en la aireación periódica de los vinos adicionados con virutas de madera de roble. En este sentido, el uso de series aromáticas como herramienta analítica constituye un interesante recurso para comparar vinos del mismo tipo ya que los compuestos que integran dichas series son los mismos en cada caso y, así, los perfiles aromáticos tendrían una forma muy parecida. Ciertamente, el establecer consideraciones sensoriales cualitativas claras es mucho más complejo ya que los VAOs no son necesariamente aditivos ni tampoco son linealmente dependientes con la sensación percibida.

No obstante, mediante este procedimiento, no sólo es posible comparar los perfiles aromáticos de vinos envejecidos tradicionalmente y en condiciones aceleradas, como se ha mencionado antes, sino que también es posible establecer unas características organolépticas concretas, combinando la dosis y forma de virutas añadidas y el tiempo de contacto con el vino, hecho que podría ser aprovechado convenientemente en el sector industrial.

CONCLUSIONES DE LAS EXPERIENCIAS CON VINO OLOROSO



El estudio realizado sobre las distintas condiciones de envejecimiento acelerado del vino oloroso con diferentes tipos y dosis de virutas de roble ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. De los parámetros enológicos generales analizados, pH, acidez volátil y titulable, azúcares reductores y las medidas de las densidades ópticas a 420, 520 y 620 nm, la acidez volátil y las densidades ópticas permiten diferenciar al 95% de confianza a los vinos por la dosis de viruta añadida. Asimismo, los valores de las tres densidades ópticas se ajustan a una función polinómica de orden 2 frente al tiempo de maceración, para todas las condiciones ensayadas.
2. Tras el proceso de envejecimiento acelerado del vino oloroso con virutas se produce un aumento generalizado de las coordenadas del espacio CIELab (a^* y b^*) y del parámetro C^*_{ab} y un descenso de la coordenada L^*_{ab} y del parámetro h_{ab} . Además, los vinos con escamas y 8 g/L presentan valores de a^* más bajos y de b^* más altos que los macerados con cubos y 4 g/L, por lo que los primeros muestran unas características cromáticas menos rojizas y los segundos más amarillentas.
3. El perfil aromático del vino oloroso engloba a las series frutal, química, especiada, floral, grasa, empíreumática, balsámica y vegetal. La frutal, vegetal y especiada son las series que exhiben, con mucha diferencia sobre las demás, los VAOs más altos. La evolución del perfil aromático durante el envejecimiento acelerado muestra que, a excepción de la serie especiada que aumenta considerablemente a partir de los 90 días de maceración y la frutal y grasa de forma más suave a partir de los 30 días, las restantes series prácticamente mantienen constante su participación.
4. Dado que los perfiles aromáticos de los vinos a los 90 y 180 días son similares, para cada dosis de viruta, la finalización del proceso de maceración a los 90 días parece el tiempo óptimo, ya que la prolongación de éste hasta los 180 días únicamente aporta ligeros aumentos en las notas especiadas, pero con un alto coste económico.

5. El análisis de varianza al 95% de confianza realizado sobre los VAOs totales de cada serie aromática, para cada tiempo de contacto, manifiesta que las principales diferencias se obtienen por la dosis de viruta añadida, mientras que el tipo de ésta empleada únicamente muestra diferencias significativas con la dosis menor ensayada.

BIBLIOGRAFÍA



Ancín, C.; Garde, T.; Torrea, D. y Jiménez, N. (2004). "Extraction of volatile compounds in model wine from different oak woods: effect of SO₂". *Food Res. Int.*, 37, 375-383.

Ancín, C.; Jiménez, N. y González, A. (2007). "Evolución de compuestos volátiles y de aminos biógenas en vinos envejecidos en barricas de roble". *Rev. Enol.*, 4, 2-10.

Angulo, B. (2007). "Incidencia del uso de distintos tipos de chips de roble sobre la composición volátil final de vinos de la variedad Mencía y Tinta del país". *Tesis de Máster. Universidad de Burgos*.

Anocibar, A. (1998). "Contribution à l'étude des composés soufrés volatiles des vins rouges". *Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux II*.

Arapitsas, P.; Antonopoulos, A.; Stefanou, E. y Dourtoglou, V.G. (2004). "Artificial aging of wines using oak chips". *Food Chem.*, 86, 563-570.

Artajona, J. (1991). "Caracterización del roble según su origen y grado de tostado mediante la utilización de GC y HPLC". *Viticult. Enol. Profes.*, 14, 61-72.

Aznar, M.; López, R.; Cacho, J. y Ferreira, V. (2003). "Prediction of aged red wine aroma properties from aroma chemical composition. Partial least squares regression models". *J. Agric. Food Chem.*, 51, 2700-2707.

Badings, H.T. (1970). "Cold storage defects in butter and their relation to the autoxidation of unsaturated fatty acids". *Ned. Melk-Zuiveltijdschr.*, 24, 147-256.

Bakker, J.; Picinelli, A. y Bridle, P. (1993). "Model wine solutions: colour and composition changes during ageing". *Vitis*, 32, 111-118.

Barker, R.L.; Gracey, D.F.; Irwin, A.J.; Pipasts, P. y Leiska, E. (1983). "Liberation of staling aldehydes during storage of beer". *J. Inst. Brew.*, 89, 411-415.

Baro, A.L. y Carrasco, J.A. (1977). "Les conditions de formation des

aldéhydes dans les vins. Relation et importance en rapport avec les phénomènes d'oxydation et les caractéristiques organoleptiques". *Bull. OIV*, 554, 253-267.

Bautista-Ortín, A.B.; Lencina, A.G.; Cano-López, M.; Pardo-Mínguez, F.; López-Roca, J.M. y Gómez-Plaza, E. (2008) "The use of oak chips during the ageing of a red wine in stainless steel tanks or used barrels: effect of the contact time and size of the oak chips on aroma compounds". *Aust. J. Grape Wine Res.*, 14, 63-70.

Bayonove, C.; Baumes, R.; Crouzet, J. y Gunata, Z. (2000). "Aromas". En: *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos. AMV-Mundi Prensa, Eds. Madrid, España*, 137-176.

Beteau, J. y Roig, G. (2006). "Los chips de roble como herramienta de vinificación y crianza". *ACE Rev. Enol.*, 73.

Black, R.A.; Rosen, A.A. y Adams, S.L. (1953). "The chromatographic separation of hardwood extractive components giving color with phloroglucinol". *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 5344-5346.

BOE, núm. 242 (2004). "Orden de 7 de octubre de 2004". *Ed. Conserjería de Agricultura y Pesca (España)*, 33844-33845.

Boidron, J.N.; Chatonnet, P. y Pons, M. (1988). "Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins". *Connaiss. Vigne Vin*, 22, 275-293.

BOJA, núm. 125 (1985). "Orden del 31 de diciembre de 1985". *Ed. Conserjería de Agricultura y Pesca (España)*.

Botella, M.; Pérez-Rodríguez, L.; Domecq, B. y Valpuesta, V. (1990). "Amino acid contents of fino and oloroso sherry wines". *Am. J. Enol. Vitic.*, 41, 12-15.

Bozalongo, R.; Carrillo, J.D.; Torroba, M.A.F. y Tena, M.T. (2007). "Analysis of French and American oak chips with different toasting degrees by

headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry". *J. Chromatogr. A*, 1173, 10-17.

Cacho, J. (2006). "Evolución del perfil volátil del vino tinto durante su crianza en barricas de roble". *ACE Rev. Enol.*, 1-12.

Cacho, J.; Castells, J.E.; Esteban, A.; Laguna, B. y Sagrista, N. (1995). "Iron, copper and manganese influence on wine oxidation". *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 380-384.

Cadahía, E. y Fernández de Simón, B. (2004). "Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano". *Ed. INIA. Monografías INIA-Serie Forestal 10, España*.

Cadahía, E.; Fernández de Simón, B. y Jalocho, J. (2003). "Volatile compounds in Spanish, French and American oak wood after natural seasoning and toasting". *J. Agric. Food Chem.* 51, 5923-5932.

Cadahía, E.; Fernández de Simón, B.; Vallejo, R.; Sanz, M. y Broto, M. (2007). "Volatile compound evolution in spanish oak wood (*Quercus petraea* and *Quercus pyrenaica*) during natural seasoning". *Am. J. Enol. Vitic.*, 58, 163-172.

Cadahía, E.; Varea, S.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B. y García-Vallejo, M.C. (2001). "Evolution of ellagitannins in spanish, french and american oak wood during natural seasoning and toasting". *J. Agric. Food Chem.*, 49, 3677-3684.

Caldehira, I.; Clímaco, M.C.; Bruno de Sousa, R. y Belchior, A.P. (2006). "Volatile composition of oak and chestnut woods used in brandy ageing: modificacion induced by heat treatment". *J. Food Engineer.*, 76, 202-211.

Cámara, J.S.; Alves, M.A. y Marques, J.C. (2006). "Changes in volatile composition of Madeira wine during their oxidative ageing". *Anal. Chim. Acta*, 563, 188-197.

Campbell, J.; Sikes, M.; Sefton y M.; Pollitz, A. (2005). "The effect of size, temperature and air contact on the outcome of heating oak fragments". *Austr. J. Grape Wine Res.*, 11, 275-294.

Cantagrel, J.F.; Mazerolles, G.; Vidal, J.P.; Galy, B.; Boulesteix, J.M.; Lablanquie, O. y Gaschet, J. (1985). "Evolution analytique et organoleptique des eaux-de-vie de Cognac au cours du vieillissement". *1st Symposium Scientifique International de Cognac: Elaboration et Connaissance des spiriteux, recherche de la qualité, tradition et innovation*. BNIC. Ed., Dif. Tec. et Doc. Lavoisier, Paris, Francia, 577-583.

Casas, J.F. (1985). "Descripción resumida de la técnica enológica de los vinos de Jerez". *Proc. III Jornadas Universitarias sobre el Jerez*. Ed. Universidad de Cádiz, España, 333-361.

Chatonnet, P. (1991). "The effect of oak wood on the chemical composition and organoleptic properties of wine. *The application of technology*". Ph. D. Dissertation, Université de Bordeaux II.

Chatonnet, P. (1992). "Incidence du bois de chêne sur la composition chimie et les qualités organoleptiques des vins. Application technologiques". *Bull. OIV*, 731, 88-89.

Chatonnet, P. (1995). "Influence des procédés de tonellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fûts de chêne". *Thèse, Univ. Bordeaux II*.

Chatonnet, P. (1998). "Volatile and odoriferous compounds in barrel-aged wines: impact of cooperage techniques and aging conditions". *Chemistry of Wine Flavour*, Eds.: Andrew L. Waterhouse, Susan E. Ebeler, vol. 714, 180-207.

Chatonnet, P.; Boidron, J.N.; Dubourdieu, D. y Pons, M. (1994a). Évolution des composés polyphénoliques du bois de chêne au cours de son

séchage premiers résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin.*, 28, 337-357.

Chatonnet, P.; Boidron, J.N.; Dubourdieu, D. y Pons, M. (1994b). Évolution de certains composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage premiers résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin.*, 28, 359-380.

Chatonnet, P.; Boidron, J.N. y Pons, M. (1989). "Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2^a Partie: Évolution de certain composes en fonction de l'intensité de brûlage". *Conn. Vigne Vin*, 23, 223-250.

Chatonnet, P.; Boidron, J.N. y Pons, M. (1990). "Élevage des vins rouges es fût de chene: évolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique". *Sci. Aliments*, 10, 565-578.

Chatonnet, P.; Cutzach, I.; Pons, M. y Dubourdieu, D. (1999). "Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood". *J. Agric. Food Chem.*, 47, 4310-4318.

Chatonnet, P. y Dubourdieu, D. (1998a). "Identification of substances responsible for the sawdust aroma in oak wood". *J. Sci. Food Agric.*, 76, 179-188.

Chatonnet, P. y Dubourdieu, D. (1998b). "Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel ageing of wines". *Am. J. Enol. Vitic.*, 49, 79-85.

Chatonnet, P.; Dubourdieu, D.; Boidron, J.N. y Pons, M. (1992). "The origin of ethyl phenols in wines". *J. Sci. Food Agric.*, 60, 165-178.

Chatonnet, P.; Ricardo da Silva, J.M. y Dubourdieu, D. (1997). "Influence de l'utilisation de barriques en chêne sessile européen (*Quercus petraea*) ou en chêne blanc américain (*Quercus alba*) sur la composition et la qualité des vins rouges". *Rev. Franc. OEnol.*, 165, 44-48.

Chaves, M. (2006). "Estudio de la actividad odorante de vinos dulces Pedro Ximénez de la D.O. Montilla-Moriles durante su envejecimiento". *Tesis de Licenciatura, Universidad de Córdoba*.

Chaves, M.; Ruiz, M.J.; Moyano, L.; Zea, L. y Medina, M. (2009a). "Extracción de compuestos volátiles de virutas de madera de roble en disolución hidroalcohólica". *XXXI Jornadas de Viticultura y Enología de Tierra de Barros. Almendralejo*.

Chaves, M.; Ruiz, M.J.; Moyano, L.; Zea, L. y Medina, M. (2009b). "Change in color of oloroso wine subjected to accelerated aging with oak chips". *32nd World Congress of Vine and Wine. Zagreb, Croacia*.

Chisholm, M.G.; Guirher, L.A. y Zaczekiewicz, S.M. (1995). "Aroma characteristics of aged Vidal blanc wine". *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 56-62.

C.I.E. (1986). "Colorimetrie, 2nd ed". *Publication C.I.E N°15, 2. Viena: Central Bureau of the Comisión Internationale de L'Eclairage.*, Austria.

C.I.E. (2004). "Colorimetry". *Publication of the International Commission on Illumination. 3th edition. Vienna, Austria*.

Cilliers, J.J.L. y Singleton, V.L. (1989). "Nonenzymic autoxidative phenolic browning reactions in a caffeic and model system". *J. Agric. Food Chem.*, 37, 890-896.

Clarke, R.J. y Bakker, J. (2004). "Wine flavour chemistry". *Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK*.

Cliff, M.; Yuksel, D.; Girard, B. y King, M. (2002). "Characterization of Canadian Ice wines by sensory and compositional analyses". *Am. J. Enol. Vitic.*, 53, 46-53.

Comunidad Europea (1990). "Diario Oficial L272 de Octubre de 1990". *Ed. Mundi-Prensa, Madrid, España*.

Comunidad Europea (1999). "Diario Oficial L179 de 17 de mayo de

1999". Ed. Mundi-Prensa, Madrid, España.

Comunidad Europea (2006). "Diario Oficial L280/9 de Octubre de 2006". Ed. Mundi-Prensa, Madrid, España.

Crowell, E.A. y Ough, C.S. (1979). "A modified procedure for alcohol determination by dichromate oxidation". *Am. J. Enol. Vitic.*, 30, 61-63.

Culleré, L.; Escudero, A.; Pérez-Trujillo, J.P.; Cacho, J. y Ferreira, V. (2008). "2-Methyl-3-(methyldithio)furan: A new odorant identified in different monovarietal red wines from the Canary Islands and aromatic profile of these wines". *J. Food Comp. Anal.*, 21, 708-715.

Cutzach, I.; Chatonnet, P. y Dubourdieu, D. (1999b). "Study of the formation mechanisms of some volatile compounds during the aging of sweet fortified wines". *J. Agric. Food Chem.*, 47, 2837-2846.

Cutzach, I.; Chatonnet, P.; Henry, R. y Dubourdieu, D. (1997). "Identification of volatile compounds with a "toasty" aroma in heated oak used in barrel making". *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2217-2224.

Cutzach, I.; Chatonnet, P.; Henry, R. y Dubourdieu, D. (1999a). "Identifying new volatile compounds in toasted oak". *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1663-1667.

Cutzach, I.; Chatonnet, P.; Henry, R.; Pons, M. y Dubourdieu, D. (1998). "Étude sur l'arôme des vins doux naturels non muscatés. 2^e partie : Dosages de certains composés volatils intervenant dans l'arôme des vins doux naturels au cours de leur vieillissement". *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 32, 211-221.

Da Silva Ferreira, A.C.; Barbe, J.C. y Bertrand, A. (2002). "Heterocyclic acetals from glycerol and acetaldehyde in port wine: Evolution with aging". *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2560-2564.

Da Silva Ferreira, A.C.; Rodrigues, P.; Hogg, T. y Guedes de Pinho, P. (2003a). "Influence of some technological parameters on the formation of

dimethyl sulfide, 2-mercaptoethanol, methionol, and dimetil sulfone in Port wines". *J. Agric. Food Chem.*, 51, 727-732.

De Freitas, V.; Ramalho, P; Azevedo, Z. y Macedo, A. (1999). Identification of some volatile descriptors of the Rock-Rose-Like aroma of fortified red wines for Douro Demarcated Region". *J. Agric. Food. Chem.*, 47, 4327-4331.

De Mora, S.J.; Knowles, R.; Eschenbruch, R. y Torrey, W.I. (1987). "Dimethylsulphide in some Australian red wines". *Vitis*, 26, 79-84.

De la Presa-Owens, C. y Noble, A.C. (1997). "Effect of storage at elevated temperatures on aroma of Chardonnay wines". *Am. J. Enol. Vitic.*, 48, 310-316.

Del Álamo, M. (2006). "Wine ageing in bottle from artificial systems (staves and chips) and oak woods anthocyanin composition". *Anal. Chim. Acta*, 563, 255-263.

Del Álamo, M. y Nevares, I. (2006). "Wine ageing in bottle from artificial systems (staves and chips) and oak woods: Antocyanin composition". *Anal. Chim. Acta*, 563, 255-263.

Del Álamo, M; Nevares, I.; Cárcel L.M. y Navas L. (2004b). "Analysis for low molecular weight phenolic compounds in a red wine aged in oak chips". *Anal. Chim. Acta*, 513, 229-237.

Del Álamo, M; Nevares, I.; Gallego, L.; Martín, C. y Merino, S. (2008). "Aging markers from bottled red wine aged with chips, staves and barrels". *Anal. Chim. Acta*, 62, 86-99.

Del Álamo, M.; Nevares, I. y García, S. (2004a). "Influence of different aging systems and oak woods on aged wine color and anthocyanin composition". *Eur. Food Res. Technol.*, 219, 124-132.

Di Stefano, R. y Castino, M. (1984). "Evoluzione dei composti di natura terpenica durante la conservazione dell'Asti Spumante". *Riv. Vitic. Enol.*, 37,

245-258.

Díaz-Maroto, C.; Guchu, E.; Castro-Vázquez, L.; De Torres, C. y Pérez-Coello, S. (2008). "Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oak wood studied by GC-MS and GC-O". *Flavour Fragr. J.*, 23, 93-98.

Díaz-Maroto, M.C.; Sánchez-Palomo, E. y Pérez-Coello, M.S. (2004). "Fast screening method for volatile compounds of oak wood used for aging wines by headspace SPME-GC-MS (SIM)". *J. Agric. Food Chem.*, 52, 6857-6861.

Díaz-Plaza, E.M.; Reyero, J.R.; Pardo, F.; Alonso, G.L. y Salinas, M.R. (2002a). "Influence of oak wood on de aromatic composition and quality of wines with different tannin content". *J. Agric. Food Chem.*, 50, 2622-2626.

Díaz-Plaza, E.M.; Reyero, J.R.; Pardo, F. y Salinas, M.R. (2002b). "Comparison of wine aromas with different tannin content aged in french oak barrels". *Anal. Chim. Acta*, 458, 139-145.

Díez, J.; Cela, R. y Pérez-Bustamante, J.A. (1985). "Development of some sherry brandy aroma components along the solera system". *Am. J. Enol. Vitic.*, 36, 86-94.

Dournel, J.M. (1985). "Recherches sur les combinaisons anthocyanes flavanoles. Influence de ces reactions sur la couleur des vins rouges". *These Université de Bordeaux II*, France.

Doussot, F.; De Jéso, B.; Quideau, S. y Pardon, P. (2002). "Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; Influence of tree species, geographic location, and single-tree effects". *J. Agric. Food Chem.*, 50, 5955-5961.

Echávarri, J.F.; Ayala, F. y Negueruela, A.I. (2000). "Influence of measuring interval on calculation of the colour coordinates of wine". *Bull. L'O.I.V.*, 73, 369-378.

Escudero, A. (1996). "Estudio analítico del aroma del vino oxidado. Identificación, cuantificación y significación sensorial de sus componentes activos". *Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza*.

Escudero, A.; Cacho, J. y Ferreira, V. (2000a). "Isolation and identification of odorants generated in wine during its oxidation: a gas chromatography-olfactometric study". *Eur. Food Res. Technol.*, 211, 105-110.

Escudero, A.; Hernández-Orte, P.; Cacho, J. y Ferreira, V. (2000b). "Clues about the role of methional as character impact odorant of some oxidized wines". *J. Agric. Food Chem.*, 48, 4268-4272.

Etiévant, P.X. (1991). "Wine". In: Maarse, H. *Volatile Compound in Food and Beverages*. Ed. H-TNO-CIVO. Food Analysis Institute, 483-546

Fabios, M.; López Toledano, A.; Mayén, M.; Mérida, J. y Medina, M. (2000). "Phenolic compounds and browning in Sherry wines subjected to oxidative and biological ageing". *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2155-2159.

Fan, W. y Qian, M.C. (2006). "Identification of aroma compounds in Chinese 'Yanghe Daqu' liquor by normal phase chromatography fractionation followed by gas chromatography/olfactometry". *Flavour Fragr. J.*, 21, 333-342.

Fernández de Simón, B. y Cadahía, E. (2007). "Tratamiento de roble para tonelería". *Rev. Enol.*, 4, 1-21.

Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E. y García Vallejo, M.C. (1999). "Evolution of phenolic compounds in a Spanish oak wood during natural seasoning. First results". *J. Agric. Food Chem.*, 47, 1687-1694.

Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Hernández, T. y Estrella, I. (2006). "Evolution of oak-related volatile compounds in Spanish red wine during two years bottle, after aging in barrel made of Spanish, French and American oak wood". *Anal. Chim. Acta*, 563, 198-203.

Fernández de Simón, B.; Cadahía, E. y Jalocha, J. (2003). "Volatile

compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and America oak wood". *J. Agric. Food Chem.*, 51, 7671-7678.

Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Sanz, M.; Poveda, P.; Pérez-Magariño, S.; Ortega-Heras, M. y González-Huerta, C. (2008). "Volatile compounds and sensorial characterization of wines from four spanish denomination of origin aged in Spanish Rebollo (*Quercus Pyrenaica* willd). Oak wood barrels". *J. Agric Food Chem.*, 56, 9046-9055.

Fernández de Simón, B.; Muiño, I. y Cadahía, E. (2010). "Characterization of volatile constituents in commercial oak wood chips". *J. Agric. Food Chem.*, 58, 9587-9596.

Ferreira, M.E.; de Varennes, A.; de Melo-Abreu, C.J.P. y Vieira, M.I. (2006). "Predicting pod quality of green beans for processing". *Sci. Hortic.*, 109, 207-211.

Ferreira, V.; Escudero, A.; Fernández, P. y Cacho, J.F. (1997). "Changes in the profile of volatile compounds in wines stored under oxygen and relationship with the browning process". *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A.*, 205, 392-396.

Ferreira, V.; Jarauta, I.; López, R. y Cacho, J. (2003). "Quantitative determination of sotolon, maltol and free furaneol in wine by solid-phase extraction and gas chromatography-ion-trap mass spectrometry". *J. Chromatogr. A*, 1010, 95-103.

Feuillat, F.; Huber, F. y Keller, R. (1992). "Mise au point sur la notion de grain utilise pour le classement des murrains de chêne". *Rev. Fr. OEnol.*, 139, 65-69.

Feuillat, F.; Keller, R.; Masson, G. y Puech, J.L. (1998). "La madera de roble". En: Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos. *AMV-Mundi Prensa, Eds. Madrid, España*, 137-176.

Fischer, U. y Grosch, W. (1988). "Bildung von aromastoffen beider autoxidation von hexenal und 2-(E)-hexenal". *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 186, 495-499.

Frangipane, M.T.; Santis, D.D. y Ceccarelli A. (2007). "Influence of oak woods of different geographical origins on quality of wines aged in barriques and using oak chips". *Food Chem.*, 103, 46-54.

Fulcrand, H.; Cameira, P.; Sarni-Manchado, P.; Cheynier, V. y Favre-Bonvin, J. (1996). "Structure of new anthocyanin-derived wine pigments". *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1, 735-739.

Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Oszmianski, J. y Moutounet, M. (1997). "An oxidized tartaric acid residue as a new bridge potentially competing with acetaldehyde in flavan-3-ol condensation". *Phytochem.*, 46, 223-227.

García, L. (2003). "La madera y su anatomía: anomalías y defectos, estructura microscópica de coníferas y frondosas, identificación de maderas, descripción de especies y pared celular". *Ed. Mundi-Prensa, Madrid, España*.

García, M.V. y García, C. (2002). "Comparison of the evolution of low molecular weight phenolic compounds in typical Sherry wines: Fino, Amontillado and Oloroso". *J. Agric. Food Chem.*, 50, 7556-7563.

Garde-Cerdán, T y Ancín, C. (2006). "Review of quality factor on wine ageing in oak barrels". *Trends Food Sci. Technol.*, 17, 438-447.

Garde-Cerdán, T.; Rodríguez, S. y Ancín, C. (2002). "Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Res. Int.*, 35, 603-610.

Garde-Cerdán, T.; Torrea, D. y Ancín, C. (2004). "Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition". *J. Food Eng.*, 63, 349-356.

Glories, Y. (1984). "La couleur des vins rouges". *Conn. Vigne Vin.*, 18, 195-

217.

Gómez-Plaza, E.; Pérez-Prieto, L.J.; Fernández-Fernández, J.I. y López-Roza, J.M. (2004). "The effect of successive uses of oak barrels on the extraction of oak-related volatile compounds from wine. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 39, 1069-1078.

Guchu, E.; Díaz-Maroto, M.C.; Pérez-Coello, M.S.; González-Viñas, M.A. y Cabezudo, M.D. (2006). "Volatile composition and sensory characteristics of Chardonnay wines treated with American and Hungarian oak chips". *Food Chem.*, 99, 350-359.

Guijo, S.; Millán, C. y Ortega, J.M. (1986). "Fermentative features of vinification and maturation yeasts isolated in the Montilla-Moriles region of southern Spain". *Food Microbiol.*, 3, 133-142.

Guillén, M.D. y Manzano, M.J. (2002). "Study of the volatile composition of an aqueous oak smoke preparation". *Food Chem.*, 79, 283-292.

Gunata, Y.Z.; Bayonove, C.L.; Baumes, R.L. y Cordonnier, R.E. (1986). "Stability of free and bound fractions of some aroma components of grapes cv. muscat during the wine processing: preliminary results". *Am. J. Enol. Vitic.*, 37, 112-114.

Guth, H. (1997). "Identification of character impact odorants of different white wine varieties". *J. Agric. Food Chem.*, 45, 3022-3026.

Guymon, J.F. y Crowell, E.A. (1968). "Separation of vanillin, syringaldehyde, and other aromatic compounds in the extracts of French and American oak woods by brandy and aqueous alcohol solutions". *Qual. Plant. Mater. Veg.*, 16, 320-333.

Hale, M.D.; McCafferty, K.; Larmie, E.; Newton, J. y Swan, J.S. (1999). "The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine". *Am. J. Enol. Vitic.*, 50, 495-502.

Hernández, T.; Estrella, I.; Dueñas, M.; Fernández de Simón, B. y Cadahía, E. (2007). "Influence of wood origin in the polyphenolic composition of a Spanish red wine aging in bottle after storage of Spanish, French and American oak wood". *Eur. Food Res. Technol.*, 224, 695-705.

Herraiz, T.; Reglero, G.; Cabezudo, M.D.; Martín-Álvarez, P.J. y Herraiz, M. (1991). "Identification of aroma components of Spanish Verdejo wine". *J. Sci. Food Agric.*, 55, 103-116.

Hidalgo, L. (1999). "Tratado de viticultura general". *Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España.*

Hidalgo, J. (2003). "Tratado de Enología". *Ed. Mundi Prensa. Madrid, España.*

Iñíguez, M.; Ortega, A.P.; Rosales, A.; Ayala, R. y Puras, P. (1995). "Estudio del color de los vinos tintos de la D.O.C. Rioja". *Zubia Monog.*, 7, 167-186.

Jarauta, I.; Cacho, J. y Ferreira, V. (2005). "Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study". *J. Agric. Food Chem.*, 53, 4166-4177.

Keller, R. (1987). "Différences variétés de chêne et leur reparation dans le monde". *Conn. Vigne Vin.*, 21, 191-229.

Klumpers, J.; Scalbert, A. y Janin, G. (1994). "Ellagitannins in European oak wood: polymerisation during wood ageing". *Phytochem.*, 36, 1249-1252.

Lasanta, B. (2002). "Incidencia del roble de la barrica mixta en la composición química y en las características organolépticas de los vinos tintos de Rioja. *Tesis Doctoral. Universidad Pública de Navarra.*

Lasekan, O.; Buettner, A.; Christlbauer, M. (2007). "Investigation of important odorants of palm wine (*Elaeis guineensis*)". *Food Chem.*, 105, 15-23.

Lavigne, V.; Chatonnet, P. y Dubourdieu, D. (1993). "Les défauts olfactifs

de réduction d'origine fermentaire". *Rev. Fr. Oenol.*, 1, 288-296.

Leland, J.V.; Schieberle, P.; Buettner, A. y Acree, T.E. (2001). "Gas Chromatography-Olfactometry. The State of the Art". vol. 782. *Ed. American Chemical Society*.

Litchev, V. (1989). "Influence of oxidation processes on the development of the taste and flavor of wine distillates". *Am. J. Enol. Vitic.*, 40, 31-35.

López, R.; Ferreira, V.; Hernández, P. y Cacho, J.F. (1999). "Identification of impact odorants of young red wines made with Merlot, Cabernet Sauvignon and Grenade grape varieties: a comparative study". *J. Sci. Food Agric.*, 79, 1461-1467.

López, P.A.; Moreno, J. y Medina, M. (1988). "Caracterización del envero y madurez en la uva de *Vitis vinifera* Pedro Ximénez cultivada en la zona Montilla-Moriles". *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, 28, 274-284.

López, N.; Puértolas, E.; Condón, S.; Álvarez I. y Rason, J. (2008). "Effects of pulsed electric fields on the extraction of phenolic compounds during the fermentation of must of Tempranillo grapes". *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, 9, 477-482.

Loscos, N.; Hernández-Orte, P.; Cacho, J. y Ferreira, V. (2007). "Release and formation of varietal aroma compounds during alcoholic fermentation from nonfloral grape odorless flavor precursors fractions". *J. Agric. Food Chem.*, 55, 6674-6684.

Loyaux, M. (1981). "Analyse des composés volatils du champagne. Étude de leur évolution au course du vieillissement en présence des levures". *Thèse de Docteur Ingénieur. Université de Bourgogne*.

Lozano, J.; Santos, J.P. y Horrillo, M.C. (2005). "Classification of white wine aromas with an electronic nose". *Talanta*, 67, 610-616.

Maarse, H. y Visscher, C.A. (1989). "Volatile compounds in alcoholic beverages-qualitative and quantitative data". Ed. *TNO-CIVO. Food Analysis Institute*.

Marques, J.M. (2000). "Aromas varietais e de fermentação determinantes de tipicidade das castas *Loureiro e Alvarinho*". *Tesis Doctoral. Universidad do Minho*.

Martínez, J. (1999). "Envejecimiento en barrica de roble de vinos tintos de Rioja. La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos" In: *Congresos y Jornadas, 73-79*. Ed. *Gobierno de La Rioja. Logroño, España*.

Martínez, J.; Barua, M. y Gutiérrez, A.R. (2006). "Influencia del origen del roble en la modificación de la composición aromática de los vinos durante la crianza". *Enólogos*, 40.

Martínez, J.; Ojeda, S.; Rubio, P.; Cadahía, E. y Fernández de Simón, B. (2008). "El roble español, una alternativa para la crianza de vinos de calidad". *Trece Grados*, 11, 50-57.

Martínez de la Ossa, E.; Caro, I.; Bonat, M.; Pérez, L. y Domecq, B. (1987b). "Dry extract in sherry and its evolution in the aging process". *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 321-325.

Martínez de la Ossa, E.; Pérez, L. y Caro, I. (1987a). "Variations of the major volatiles through aging of sherry". *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 293-297.

Masson, G.; Guichard, E.; Fournier, N. y Puech, J.L. (1997). "Teneurs en stéréo-isomères de la β -metil- γ -octolactone des bois de chêne européens et américains. Application aux et aux eaux-de-vie". *J. Sci. Tech. Tonnell.*, 3, 1-15.

Masuda, M. y Nishimura, K. (1971). "Branched nonalactones from some *Quercus* species". *Phytochem*, 10, 1401-1402.

Mauricio, J.C.; Moreno, J.; Medina, M. y Ortega, J.M. (1986). "Fermentation of Pedro Ximénez musts at various temperatures and different

degrees of ripeness". *Bel. J. Food Chem. Biotech.*, 41, 71-76.

Mestres, M.; Busto, O. y Guasch, J. (2000). "Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma". *J. Chromatogr.*, 881, 569-5581.

Miklósy, É.; Kalmár, Z.: Pölös, V. y Kerényi, Z. (2000). "Study of volatile aroma components in young Tokaji Aszu wines by GC-MS". *Chromat.*, 51, S305-S308.

Miller, D.P.; Howll, G.S.; Michaelis, C.S. y Dickmann, D.I. (1992). "The content of phenolic acid and aldehyde flavor components of white oak as affected by site and species". *Am. J. Enol. Vitic.*, 43, 333-338.

Misselhorn, K. (1975). "Formation of acetal in rum: a kinetic study". *Ann. Technol. Agric.*, 24, 371-381.

Moreno, J.A. (2005). "Influencia del tipo de envejecimiento sobre el perfil aromático de vinos generosos andaluces". *Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba*.

Moreno, J.; Medina, M.; Corral, L. y Paneque, G. (1983). "Evolución del fruto de la *Vitis vinifera* Pedro Ximénez durante la maduración en la zona Montilla-Moriles I. Glucosa, fructosa; acidez total". *Anal. Edaf. Agrob.*, 1, 207-216.

Moreno, J. y Peinado, R. (2010). "Química Enológica". *AMV-Mundi Prensa, Madrid, España*.

Moreno, J.A.; Zea, L.; Moyano, L. y Medina, M. (2005). "Aroma compounds as markers of the changes in sherry wines subjected to biological ageing". *Food Control*, 16, 333-338.

Mosedale, J.R.; Feuillat, F. Baumes, R.; Dupouey, J.L. Keller, R. y Puech, J.L. (1998). "La qualité du bois des chênes de Citeaux pou la tonellerie. 2 partie : composition en extractibles du bois en liaison avec l'espèce (chêne rouvre, chêne pédonculé). Correlations avec la morphologie foliaire et l'anatomie du

bois". *Rev. Fr. Oenol.*, 187, 30-33.

Mosedale, J.R. y Puech, J.L. (1998). "Wood maturation of distilled beverages". *Food Sci. Technol.*, 9, 95-101.

Mosedale, J.R.; Puech, J.L. y Feuillat, F. (1999). "The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components". *Am. J. Enol. Vitic.*, 50, 503-512.

Mourgues, I. y Deibner, L. (1967). "Sur l'inégalité des valeurs du potential oxydoréducteur determine dans les différentes couches des vins et des moûts de raisin en fermentation alcoolique". *Industr. Alim. Agr.*, 1483-1491.

Moyano, L.; Cortés, M.B.; Zea, L.; Moreno, J. y Medina, M. (2000). "Diferenciación de los vinos de la D.O. Montilla-Moriles sometidos a crianzas biológica y oxidativa". *Alim. Equipos Tecnol.*, 2, 131-137.

Moyano, L.; Lepoutre, J.P.; Cortés, M.B.; Moreno, J.; Baumes, R. y Medina, M. (2000). "Caracterización de la fracción volátil de vinos *Muscat de Rivesaltes* (Vinos Dulces Naturales)". *XXII Jornadas de Viticultura y Enología de Tierra de Barros, Almendralejo, España*, 339-350.

Moyano, L.; Zea, L.; Moreno, J. y Medina, M. (2002). "Analytical study of aromatic series in Sherry wines subjected to biological aging". *J. Agric. Food Chem.*, 50, 7356-7361.

Moyano, L.; Zea, L.; Moreno, J. y Medina, M. (2010). "Evaluation of the active odorants in Amontillado Sherry wines during the aging process". *J. Agric. Food Chem.*, 58, 6900-6904.

Moyano, L.; Zea, L.; Villafuerte, L. y Medina, M. (2009). "Comparison of active odour compounds in Sherry wines processed from ecologically and conventionally grown Pedro Ximenez grapes". *J. Agric. Food Chem.*, 57, 968-973.

Muller, C.J.; Kepner, R.E. y Webb, A.D. (1978). "1,3-dioxans and 1,3-dioxolanes as constituents of the acetal fraction of Spanish Fino Sherry". *Am. J. Enol. Vitic.*, 29, 207-212.

Negueruela, A.; Echávarri, J.; Ayala, F. y Pérez, M. (2001). "Propuestas de determinación de las características cromáticas del vino (OIV, 2001)". *VI Jornadas Científicas. Grupos de Investigación Enológica, Valencia, España*.

Negueruela, A.I.; Echávarri, J.F. y Pérez, M.M. (1995). "A study of correlation between enological colorimetric indexes and CIE colorimetric parameters in red wines". *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 353-356.

Nishimura, K.M.; Ohnishi, M.; Masuda, M.; Koga, K. y Matsuyama, R. (1983). "Reactions of wood components during maturation". In: Piggott, J.R. *Flavour of Distilled Beverages: Origin and Development*, 241-255. Ed. Soc. Chem. Ind. London.

Nonaka, G.; Nishioka, I.; Nishizawa, M.; Yamagishi, T.; Kashiwada, Y.; Dutschman, G.E.; Bodner, A.J.; Kilkuskie, R.E.; Cheng, Y.C. y Lee, K.H. (1990). "Anti-AIDS agents, 2: Inhibitory effects of tannins on HIV reverse transcriptase and HIV replication in H) lymphocyte cells". *J. Nat. Prod.*, 53, 587-595.

Nykänen, L. (1986). "Formation and occurrence of flavour compounds in wine and distilled alcoholic beverages". *Am. J. Enol. Vitic.*, 37, 84-96.

Nykänen, L.; Nykänen, I. y Moring, M. (1985). Aroma compounds dissolved from oak chips by alcohol. *J. Adda Ed. Progr. Flavour R., Elsevier, Holland, Amsterdam*, 339-346.

Onishi, M.; Guymon, J.F. y Crowell, E.A. (1977). "Changes in some volatile constituents of brandy during aging". *Am. J. Enol. Vitic.*, 28, 152-158.

Ortega, A.F. (2003). "Estudio del envejecimiento oxidativo para la obtención de vino tipo oloroso". *Tesis doctoral. Universidad de Córdoba*.

Ortega, A.F.; López-Toledano, A.; Mayén, M.; Mérida, J. y Medina, M.

(2003). "Changes in color and phenolic compounds during oxidative aging of sherry white wine". *J. Food Sci.*, 68, 2461-2468.

Ortega-Heras, M.; González-Sanjosé, M.L. y González-Huerta, C. (2007). "Consideration of the influence of aging process, type of wine and oenological classic parameters on the levels of wood volatile compounds present in red wine". *Food Chem.*, 103, 1434-1448.

Park, S.K.; Bultón, R.S.; Bartra, E. y Noble, A.C. (1994). "Incidence of volatile sulphur compounds in California wines: preliminary survey". *Am. J. Enol. Vitic.*, 45, 341-344.

Peinado, R.A.; Moreno, J.J.; Bueno, J.E.; Moreno, J.A. y Mauricio, J.C. (2004). "Comparative study of aromatic compounds in two young white wines subjected to pre-fermentative cryomaceration". *Food Chem.*, 84, 585-590.

Pérez, L. (1982). "Consideraciones técnicas en la elaboración del Jerez". *II Jornadas Universitarias sobre el Jerez*, 167-197. *Universidad de Cádiz, España*.

Pérez, L. (2004). "Influencia del tamaño, edad y tipo de madera de las barricas sobre la calidad de los vinos de crianza de la región de Murcia". *Tesis Doctoral. Universidad de Murcia*.

Pérez-Coello, M.S.; González-Viñas, M.A.; García-Romero, E.; Cabezudo, M.D. y Sanz, J. (2000b). "Chemical and sensory changes in white wines fermented in the presence of oak chips". *Int. J. Sci. Technol.*, 35, 23-32.

Pérez-Coello, M.S.; Sánchez, M.A.; García, E.; González-Viñas, M.A.; Sanz, J. y Cabezudo, M.D. (2000a). "Fermentation of white wine in the presence of wood chips of American and French oak". *Food Chem.*, 48, 885-889.

Pérez-Coello, M.S.; Sanz, J. y Cabezudo, M.D. (1999). "Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood". *Am. J. Enol. Vitic.*, 50, 162-165.

Pérez-Prieto, L.J.; López-Roca, J.M.; Martínez-Cutillas, A.; Pardo-Mínguez,

F. y Gómez-Plaza, E. (2002). "Maturing wines in oak barrels. Effects of origin, volume, and age of the barrels on the wine volatile composition". *J. Agric. Food Chem.*, 50, 3272-3276.

Pérez-Prieto, L.J.; López-Roca, J.M.; Martínez-Cutillas, A.; Pardo-Mínguez, F. y Gómez-Plaza, E. (2003). "Extraction and formation dynamic of different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage". *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5444-5449.

Peynaud, E. (1987). "El gusto del vino". Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España.

Pollnitz, A.P.; Pardon, K.H. y Sefton, M.A. (2000). "4-ethylphenol, 4-ethylguaiacol and oak lactones in Australian red wines". *Aust. Grapegrow. Winemak.*, 438, 42-48.

Pomar, M. (1997). "Envejecimiento de vino tinto de la D.O. Tacoronte-Acentejo: influencia de la madera de roble y de las condiciones de vinificación en la evolución de parámetros físico-químicos de interés enológico y su impacto sensorial". *Tesis Doctoral, Universidad de la Laguna*.

Prida, A. y Puech, J.L. (2006). "Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French and East European oak woods". *J. Agric. Food Chem.*, 54, 8115-8126.

Profumo, A.; Riolo, C.; Pesavento, M. y Francoli, A. (1988). "Evolution of the Italian distillate "Grappa" during aging in wood: a gas chromatographic and high performance liquid chromatographic study". *Am. J. Enol. Vitic.*, 39, 273-278.

Puech, J.L. (1987). "Extraction of phenolic compounds from oak wood in model solutions and evolution of aromatic aldehydes in wines aged in oak barrels". *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 236-238.

Puech, J.L., y Moutounet, M. (1988). "Liquid chromatographic

determination of scopoletin in hydroalcoholic extract of oak wood and in matured distilled alcoholic beverages". *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 71, 512-514.

Puech, J.L.; Rabier, P. y Moutounet, M. (1988). "Preparative separation by high-performance liquid chromatography of an extract of oak wood and determination of the composition of each fraction". *J. Chromatogr. A*, 457, 431-436.

Ramey, D.D. y Ough, C.S. (1980). "Volatile ester hydrolysis or formation during storage of model solutions and wines". *J. Agric. Food Chem.*, 28, 928-934.

Rapp, A.; Guntert, M. y Ullemeyer, H. (1985). "Changes in flavor substances during storage of white wines of the Riesling variety". *Bund. Rebenzuecht. Geilweilerhof., D-6741. Siebeldinger*, 180, 109-116.

Rapp, A. y Mandery, H. (1986). "New progress in wine and wine research". *Experientia*, 42, 873-884.

Rauhut, D. y Kürbel, H. (1994). "Die Entstehung von H₂S aus Netzschwefel-Rückständen während der Gärung und dessen Einfluss auf die Bildung von Bockserverursachenden schwefelhaltigen Metaboliten in Wein". *Vitic. Enol. Sci.*, 49, 27-36.

Rauhut, D. y Kürbel, H. (1996). "Identification of wine aroma defects caused by sulfur containing metabolites of yeasts". In: Lonvaud-Funel, A. *CEnologie 95; 5^e Symposium international d'Oenologie de Bordeaux*. Ed. Lavoisier, Techniques et documentation, 321-325.

Reazin, G. (1981). "Chemical mechanisms of whiskey maturation". *Am. J. Enol. Vitic.*, 32, 283-289.

Recamales, A.; Herranz, D. y Álvarez, C. (2007). "Colour of Amontillado wines aged in two oak barrel types". *Eur. Food Res. Technol.*, 224, 321-327.

Ribéreau-Gayon, P. (1998). "Traité d'Oenologie. 2-Chimie du vin.

Stabilisation et traitements". Ed. *La Vigne. Paris, France.*

Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A. y Dubourdieu, Y. (1999). "Aging red wines in vat and barrel: Phenomena occurring during aging". *Handbook of Enology*, vol. 2, 353-391.

Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A. y Dubourdieu, D. (2000b). "Handbook of Enology. Volume 2". Ed. *Wiley and Sons, Ltd.*

Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A. y Dubourdieu, D. (2003). "Tratado de Enología: Química del vino. Estabilización y tratamientos". Ed. *Hemisferio Sur y Mundi-Prensa*. Madrid, España.

Ribéreau-Gayon, J.; Peynaud, E.; Sudraud, P. y Ribereau-Gayon, P. (1980). "Tratado de Enología. Ciencias y Técnicas del Vino (vol. I)". Ed. *Hemisferio Sur. Buenos Aires, Argentina.*

Rocha, S.; Rodrigues, F.; Coutinho, P.; Delgadillo, I. y Coibra, M.A. (2004). "Volatile composition of Baga red wine assessment of the identification of the would-be impact odourants". *Anal. Chim. Acta*, 513, 257-262.

Rodríguez-Bencomo, J.J.; Ortegas-Heras, M.; Pérez-Magariño, S.; González-Huerta, C. y González-San José, M.L. (2008). "Importance of chip selection and elaboration process on the aromatic composition of finished wines". *J. Agric. Food Chem.*, 56, 5102-5111.

Sánchez-Palomo, E.; Pérez-Coello, M.S.; Díaz-Maroto, M.C.; González-Viñas, M.A. y Cabezudo, M.D. (2006). "Contribution of free and glycosidically-bound volatile compounds to the aroma of muscat "a petit grains" wines and effect of skin contact". *Food Chem.*, 95, 279-289.

Sarni, F.; Moutounet, M.; Puech, J.L. y Rabier, P. (1990). "Effect of heat treatment of oak wood extractable compounds". *Holzforschung*, 44, 461-466.

Sauvageot, F. y Feuillat, F. (1999) "The influence of oak wood (*Quercus robur* L., *Q. Petracea* Liebl.) on the flavor of burgundy pinot noir. An

examination of variation among individual trees". *Am. J. Enol. Vitic.*, 50, 447-455.

Schulthess, D. y Ettlinger, L. (1978). "Influence of the concentration of branched chain amino acids on the formation of fused alcohols". *J. Inst. Brew.*, 84, 240-243.

Sefton, M.A.; Francis, I.L.; Pocock, K.F. y Willians, P.J. (1993a). "The influence of natural seasoning on the concentration of eugenol, vanillin and cis- and trans- β -methyl- γ -octalactone extracted from French and American oak wood". *Sci. Aliments.*, 13, 629-643.

Sefton, M.A.; Francis, I.L. y Williams, P.J. (1990). "Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation". *J. Agric. Food Chem.*, 38, 2045-2049.

Sefton, M.A.; Spillman, P.J.; Pocock, K.F.; Francis, I.L. y Williams, P.J. (1993b). "The influence of oak origin, seasoning and other industry practices on the sensory characteristics and compositions of oak extract and barrels-aged white wines". *Austr. Grapegrow. Winem.*, 355, 17-25.

Seikel, M.K.; Hostettler, F.D. y Niemann, G.J. (1971). "Phenolics of *Quercus robur* wood". *Phytochem.*, 10, 2249-2251.

Selli, S.; Canbas, A.; Cabaroglu, T.; Erten, H. y Günata, Z. (2006) "Aroma components of cv. Muscat of Bornova wines and influences of skin contact treatment". *Food Chem.*, 94, 319-326.

Serratos, M.; López-Toledano, A.; Mérida, J. y Medina, M. (2008) "Changes in color and phenolic compound during the raissining of grape c.v. Pedro Ximénez". *J. Agric. Food Chem.*, 56, 2810-2816.

Shinohara, T. (1984). "L'importance des substances volatiles du vin. Formation et effet sur la qualité". *Bull. OIV*, 641/642, 606-618.

Shinohara, T. (1985). "Gas chromatographic analysis of volatile fatty

acids in wines". *Agric. Biol. Chem.*, 49, 2211-2212.

Simpson, R.F. (1978). "Aroma and compositional changes in wines with oxidation, storage and ageing". *Vitis*, 17, 274-287.

Simpson, R.F. (1980). "Volatile aroma components of Australian port wines". *J. Sci. Food Agric.*, 31, 214-222.

Singleton, V.L. (1987). "Oxygen with phenols and related reactions in must, wines and model systems: observations and practical implications". *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 69-76.

Singleton, V.L. (1995). "Maturation of wines and spirits: comparisons, facts, and hypotheses". *Am. J. Enol. Vitic.*, 46, 98-115.

Singleton, V.L.; Zaya, J. y Trouslade, E. (1980). "White table wine quality and polyphenol composition as affected by must SO₂ content and pomace contact time". *Am. J. Enol. Vitic.*, 31, 14-20.

Sinuco, D.C.; Steinhaus, M.; Schieberle, P. y Osorio, C. (2010). "Changes in odour-active compounds of two varieties of Colombian guava (*Psidium guajava* L.) during ripening". *Eur. Food Res. Technol.*, 230, 859-864.

Spillman, P.J.; Iland, P.G. y Sefton, M.A. (2008). "Accumulation of volatile oak compounds in a model wine stored in American and Limousin oak barrels". *Aust. J. Grape Wine Res.*, 4, 67-73.

Spillman, P.J.; Pocock, K.F.; Gawel, R. y Sefton, M.A. (1995). "The influences of oak, coopering heat and microbial activity on oak-derived wine aroma". *Proceeding of the Ninth Australian Wine Industry Technical Conference*, 66-71.

Spillman, P.J.; Pollnitz, A.P.; Liacopoulos, D.; Pardon, K.H. y Sefton, M.A. (1998). "Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol and their ethyl ethers in barrel-aged wines". *J. Agric. Food Chem.*, 46, 657-663.

Thomas-Danguin, T. y Chastrette, M. (2002). "L'intensité de l'odeur des mélanges binaires de composés odorants". *C.R. Biolog.*, 325, 767-772.

Togores, L.E. (2003). "Tratado de Enología". *Ed. Mundi Prensa. Madrid. España.*

Torrès-Allègre, V. (1982). "Formation des acides gras et autres produits secondaires au cours de la vinification. Interprétation statistique des résultats". *Thèse de Doctorat de 3^e Cycle en Oenologie-Ampélogie. Université de Bordeaux II.*

Towey, J. (1997). "Extraction des composés volatils du bois de chêne Français, Américain et Hongrois dans le chardonnay fermenté et élevé en fûts". *Rev. Oenol.*, 84, 25-29.

Towey, J.P. y Waterhouse, A.L. (1996). "The extraction of volatile compounds from French and American oak barrels in Chardonnay during three successive vintages". *Am. J. Enol. Vitic.*, 47, 163-172.

Tulyathan, V.; Boulton, R.B. y Singleton, V.L. (1989). "Oxygen uptake by gallic acid as a model for similar reactions in wines". *J. Agric. Food Chem.*, 37, 844-849.

Usseglio-Tomasset, L. y Di Stefano, R. (1980). "Profilo aromatico del Moscato bianco del Piemonte". *Riv. Vitic. Enol.*, 33, 58-67.

Valcárcel, M.J.; Pérez, L.; González, P. y Domecq, B. (1987). "Efecto del pie de cuba sobre la fermentación dirigida en la zona del jerez". *IV Jornadas Universitarias de Viticultura y Enología de Jerez*, 179-186. *Universidad de Cádiz.*

Valcárcel, M.J.; Pérez, L.; González, P. y Domecq, B. (1989). "Levaduras responsables de la fermentación industrial de mosto de jerez". *V Jornadas Universitarias de Viticultura y Enología de Jerez*, 135-142. *Universidad de Cádiz.*

Valcárcel, M.J.; Pérez, L.; González, P. y Domecq, B. (1990). "Efecto de las prácticas enológicas en vendimia sobre las levaduras responsables de la

fermentación de mostos de Jerez, IV: Estudio industrial". *Alim. Equipos y Tecnol.*, 3, 171-174.

Vichi, S.; Santini, C; Natali, N; Riponi, C; López-Tamames, E. y Buxaderas, S. (2007). "Volatile and semivolatile components of oak wood chips analyzed by accelerated solvent extraction coupled to gas chromatographic mass spectrometric (CG-MS)". *Food Chem.*, 102, 1260-1269.

Vico, A.A. (2000). "El Gran Libro de los Vinos de España". *Ed. Prensa Española, S.A.*

Vignote, S. y Martínez, I. (2006). "Tecnología de la Madera". *Ed. Mundi Prensa. Madrid, España.*

Vivas, N. (1998). "Manuel de Tonnellerie á l'usage des utilisateurs de futailles". *Ed. Feret. Burdeos, France.*

Vivas, N. (1999). "Influencia de la duración de utilización de las barricas sobre sus aportaciones a los vinos en la tecnología de la elaboración de vinos tintos e innovaciones en la estabilización de los vinos". *Firavi*, 99, 6-24.

Vivas, N. y Glories, Y. (1993). "Les phenomenes d'oxidoreduction lies a l'elevage en barrique des vins rouges: aspects thecnologiques". *Rev. Franc. d'Enol.*, 142, 33-38.

Vivas, N.; Saint-Cricq, N.; Doneche, B. y Glories, Y. (1997). "The duration effect of natural seasoning of *Quercus petraea* Liebl. and *Quercus robur* L. on the diversity of existing fungiflora and some aspect of its ecology". *J. Sci. Tech. Tonnell.*, 3, 27-35.

Waterhouse, A.L. y Towey, J.P. (1994). "Oak lactone isomer ration distinguishes between wine fermented in American and French oak barrels". *J. Agric. Food Chem.*, 42, 1972-1974.

Weeks, S. y Sefton, M.A. (1999). "Analysis of oak-derived wine flavours". *Wine Ind. J.*, 14, 42-43.

Weissman, V.G., Kubel, H. y Lauge, W. (1989). "Untersuchungen cancerogenitat vonholzstaub. Die extraktstoffe von Eichenhotiz (*Quercus robur* L.)". *Holzforsch.*, 43, 75-77.

Wildenrad, H.L. y Singleton, V.L. (1974). "The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging". *Am. J. Enol. Vitic.*, 25, 119-126.

Williams, A.A. (1989). "Post fermentative changes in wines with particular reference to the volatile flavour components of sherry and port". *A. Scienza G. Versini-S. Michele all'Adige*, 201-222.

Williams, A.A.; Lewis, M.J. y May, H.V. (1983). "The volatile flavour components of commercial Port wines". *J. Sci. Food Agric.*, 34, 311-319.

Williams, P.J. y Strauss, C.R. (1978). "Study of volatiles components in the dichloromethane extracts of Australian Flor Sherries; the identification of the isomeric ethylidene glycerols". *J. Inst. Brew.*, 84, 148-152.

Zamora, F. (2003). "Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos". *Ed. Mundi-Prensa*. Madrid, España.

Zamora, F. (2005). "Los aromas que el roble aporta al vino; influencia del grado de tostado de las duelas". *Enólogos*, 35, 1-5.

Zamora, R.; Maynar, J.I. y Mesias I.L. (1985). "Lipoxigenase activity in grapes (cv. Macabeo). I. Evidence and partial purification". *Am. J. Enol. Vitic.*, 36, 316-318.

Zea, L.; Moreno, J. y Medina, M. (1995). "Characterization of aroma fractions in biological aging of white Fino type wine from Montilla-Moriles region". *Acta Horticult.*, 388, 233-238.

Zea, L.; Moyano, L. y Medina, M. (2008). "Odorant active compounds in Amontillado wines obtained by combination of two consecutive ageing processes". *Europ. Food Res. Technol.*, 227, 1687-1692.

Zea, L.; Moyano, L. y Medina, M. (2010). "Changes in aroma profile of sherry wines during the oxidative ageing". *Int. J. Food Sci. Technol.*, 45, 2425-2432.

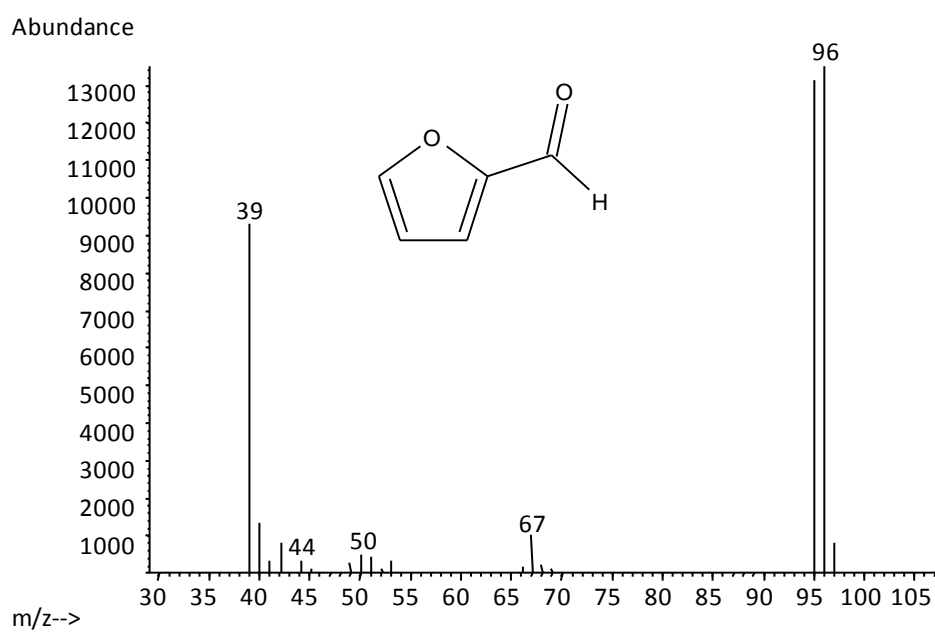
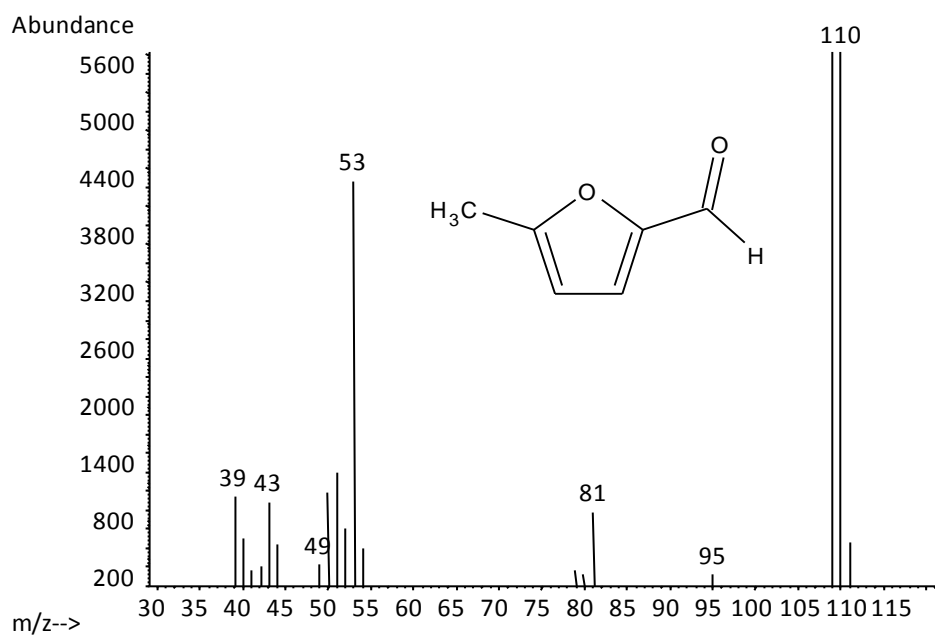
Zea, L.; Moyano, L.; Moreno, J.; Cortés, B. y Medina, M. (2001). "Discrimination of the aroma fraction of Sherry wines obtained by oxidative and biological ageing". *Food Chem.*, 75, 79-84.

Zea, L.; Moyano, L.; Moreno, J.A. y Medina, M. (2005). "Series odorantes como herramientas analíticas para comparar los perfiles aromáticos de vinos tipo Sherry obtenidos por diferentes procesos de crianza". *Tecnol. Vino*, 28, 54-58.

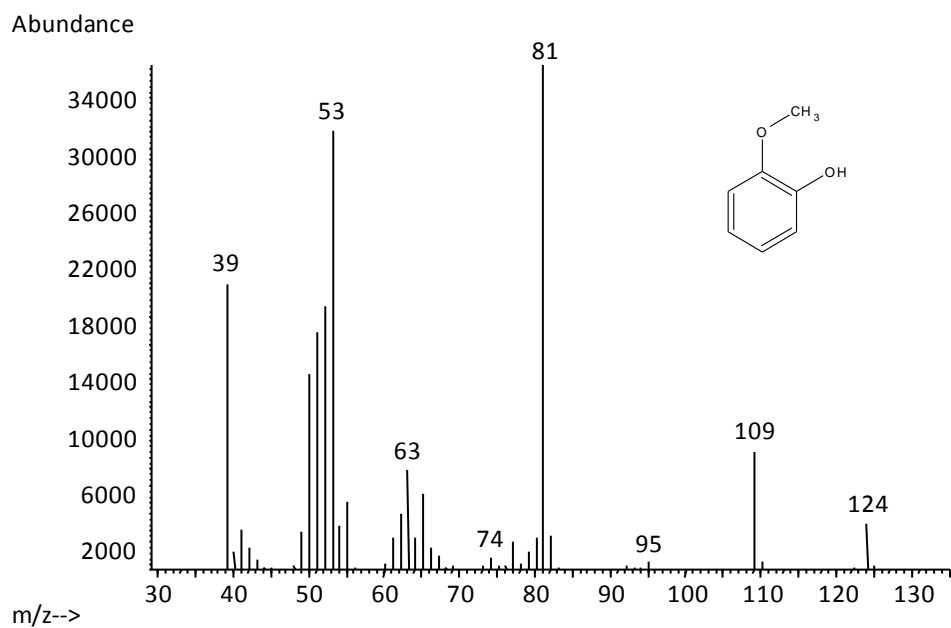
ANEXOS



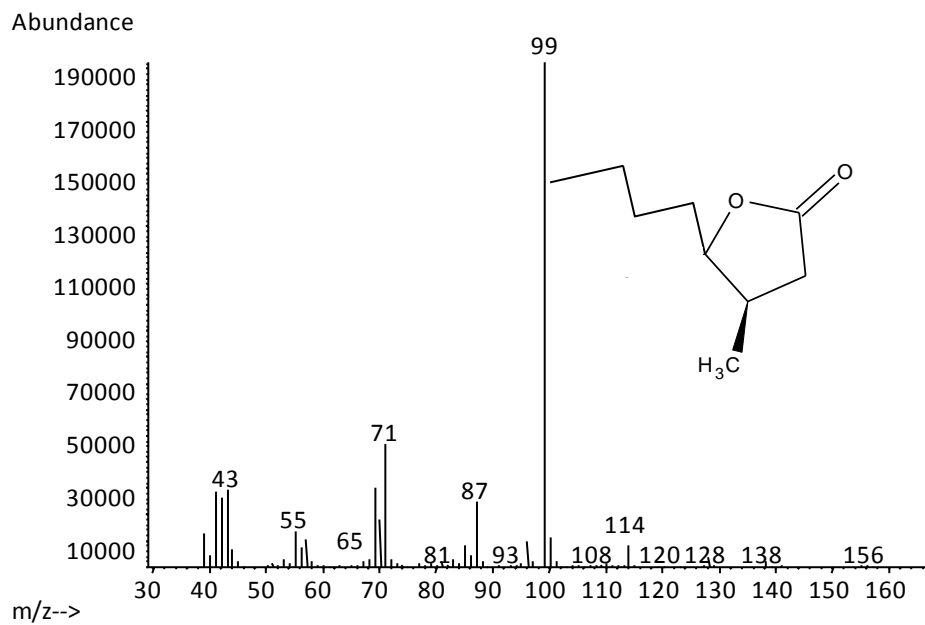
**I ESPECTROS DE MASAS DE LOS PRINCIPALES
COMPUESTOS EXTRAIDOS DE LAS VIRUTAS DE
MADERA.**

A. Furfural**B. 5-metilfurfural**

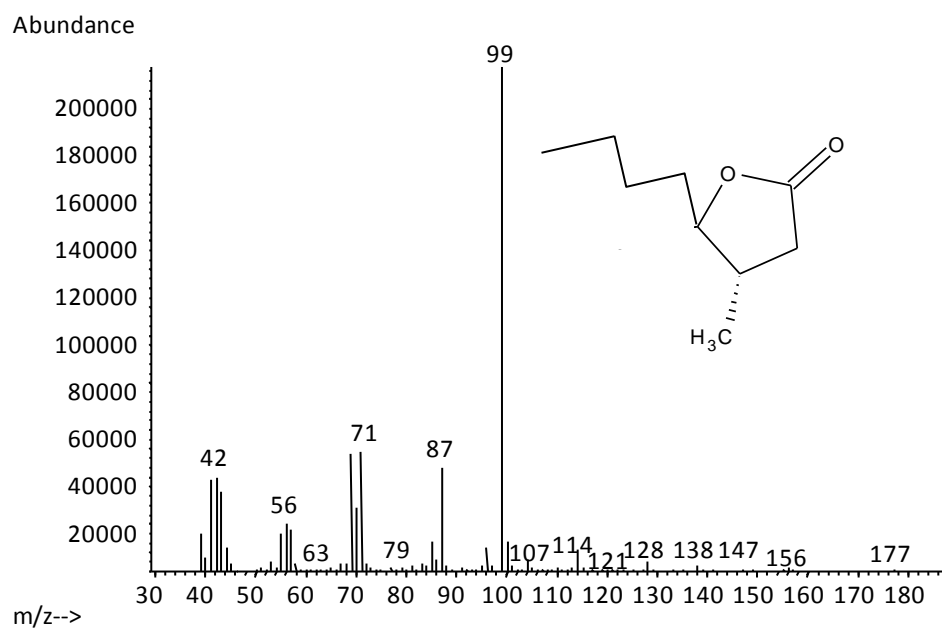
C. Guaiacol



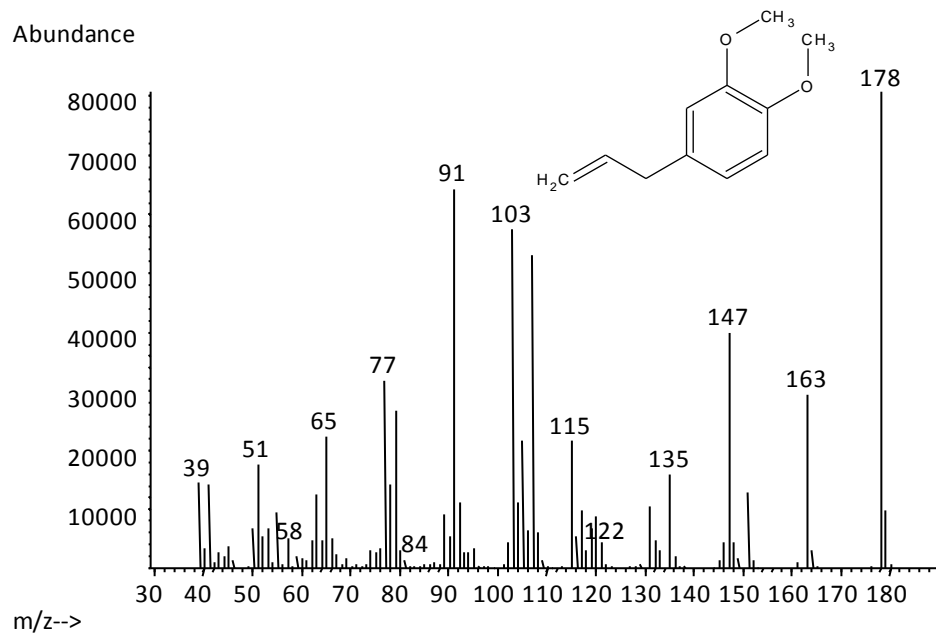
D. E-lactona del roble



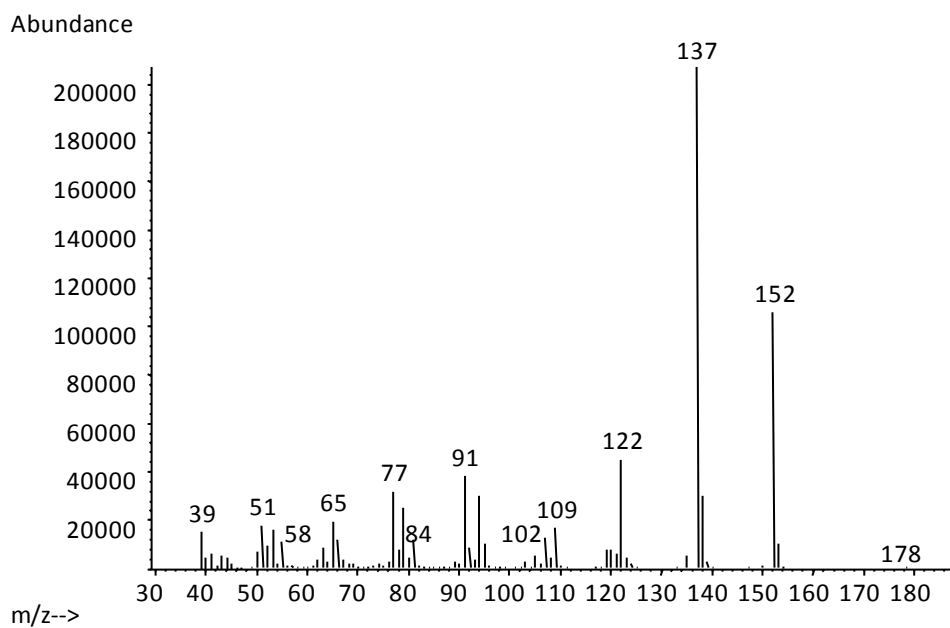
E. Z-lactona del roble



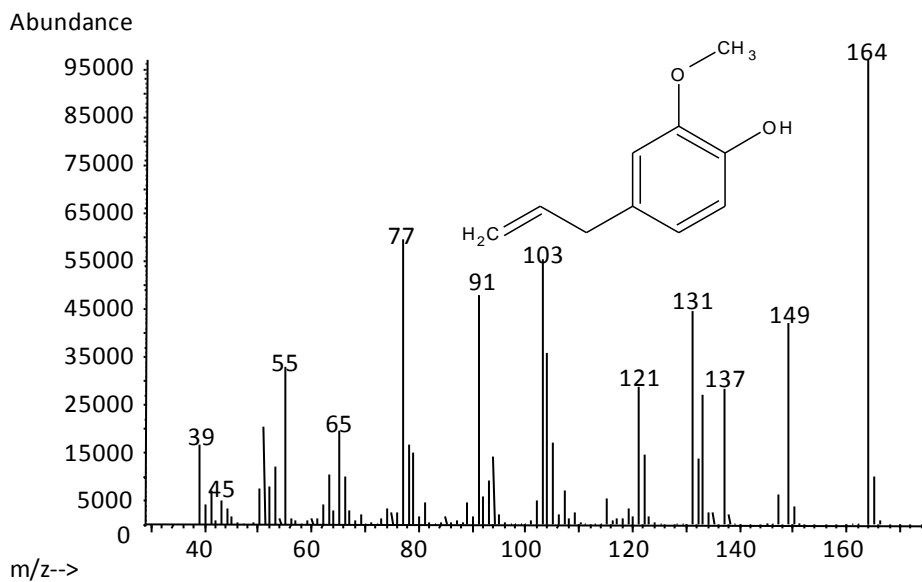
F. Metileugenol

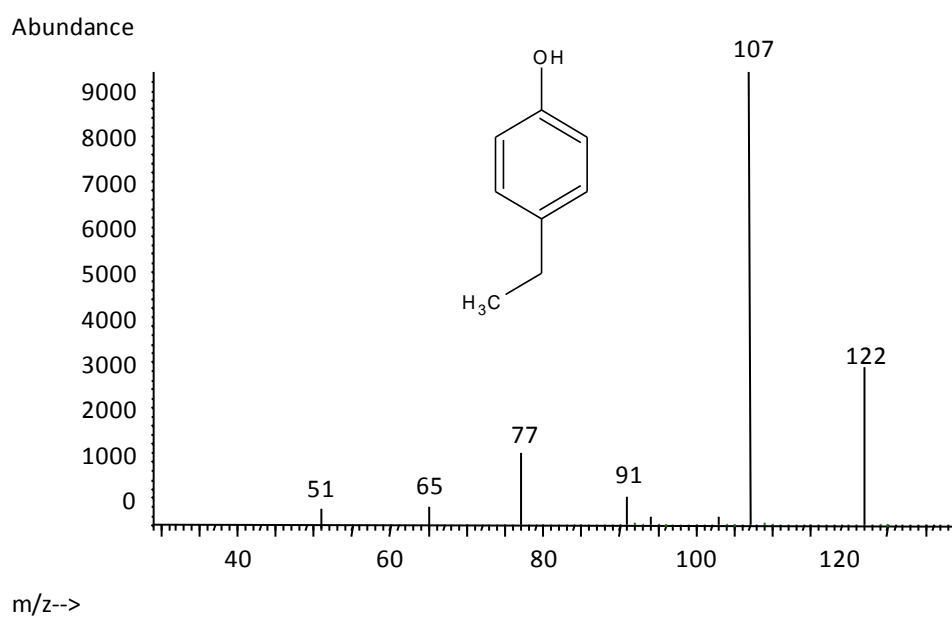
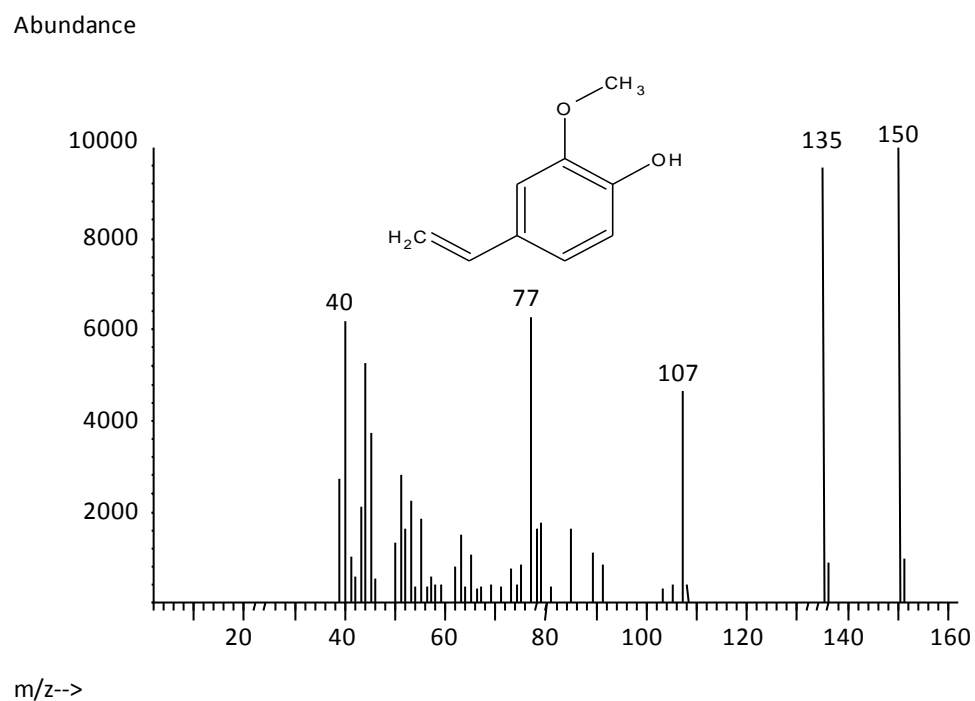


G. 4-etilguayacol

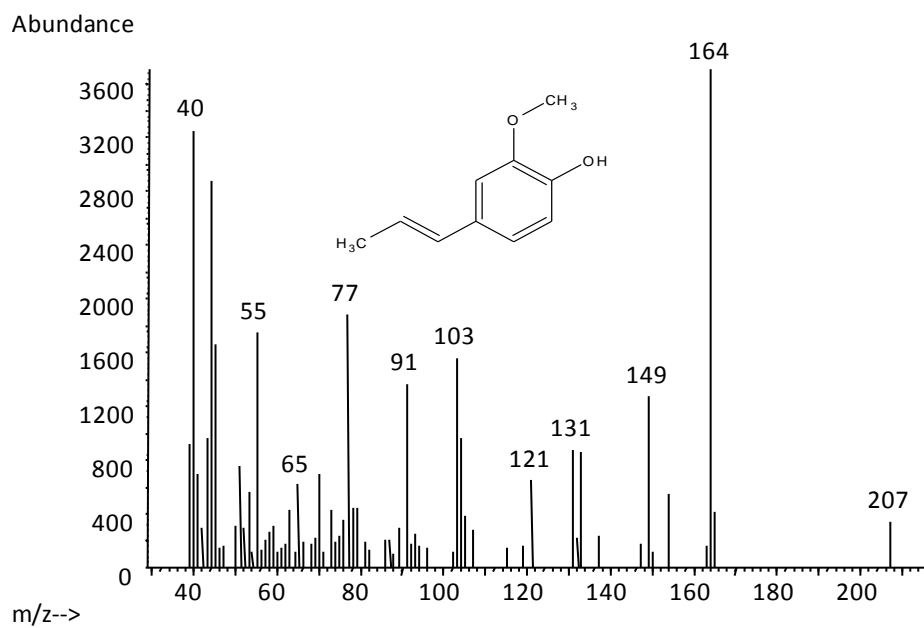


H. Eugenol

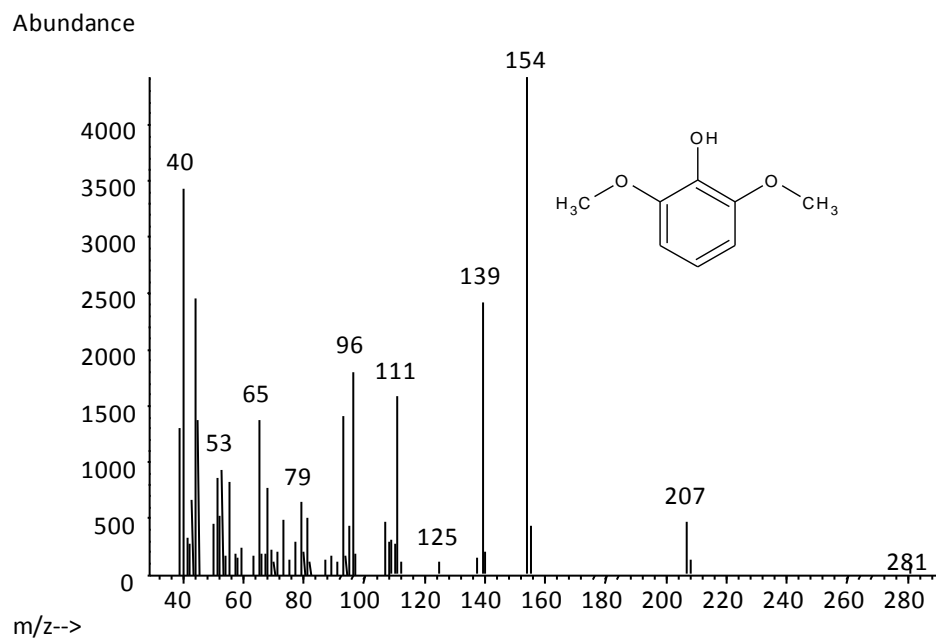


I. 4-etilfenol**J. 4-vinilguayacol**

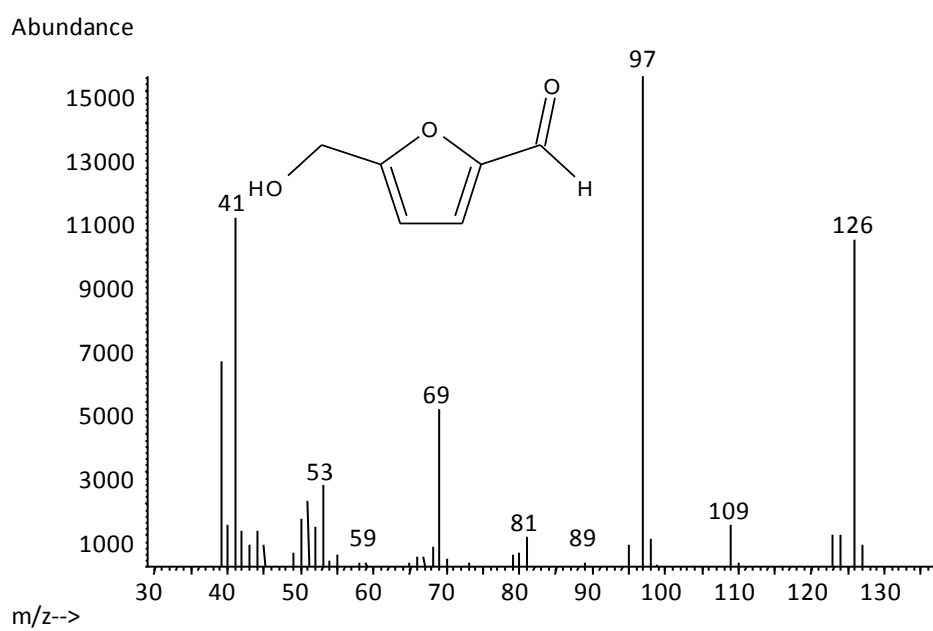
K. Isoeugenol



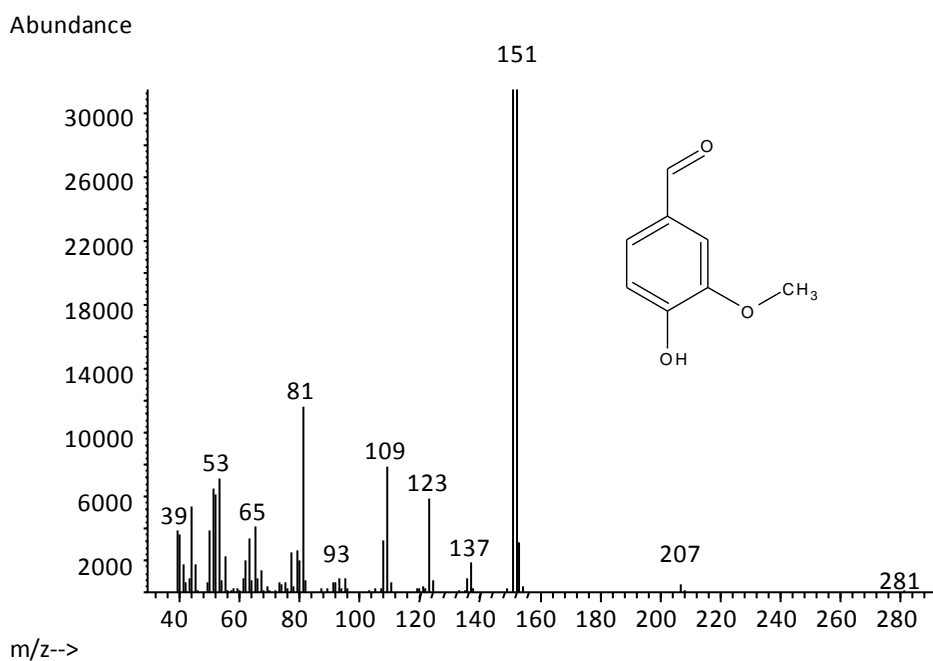
L. Syringol



M. 5-hidroximetilfurfural



N. Vanillina



II TABLAS DE RESULTADOS DE LOS VINOS SINTÉTICOS

Tabla 1. Evolución de las **absorbancias a 420, 520 y 620** y los **parámetros de Glories** en vinos sintéticos macerados con virutas.

		TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
		2			15			30			90		
		Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Cubos
A	4 g/L	0.030±0.004	0.014±0.003	0.042±0.004	0.040±0.003	0.055±0.002	0.043±0.001	0.101±0.010	0.051±0.002	0.152±0.002	0.059±0.001		
	8 g/L	0.061±0.009	0.026±0.002	0.090±0.005	0.057±0.005	0.105±0.002	0.064±0.002	0.153±0	0.135±0.003	0.156±0.001	0.139±0.001		
A	4 g/L	0.007±0.001	0.002±0.001	0.007±0.001	0.005±0.001	0.007±0.001	0.006±0	0.023±0.002	0.026±0.001	0.033±0.001	0.036±0.001		
	8 g/L	0.008±0.001	0.005±0.002	0.010±0.001	0.010±0.001	0.014±0.002	0.016±0.001	0.027±0.001	0.032±0.007	0.034±0.001	0.027±0.001		
A	4 g/L	0.003±0.001	0.002±0	0.002±0.001	0.002±0.001	0.002±0	0.002±0.001	0.001±0.001	0.001±0	0.001±0	0.001±0		
	8 g/L	0.003±0.001	0.006±0	0.003±0	0.007±0	0.003±0	0.009±0.001	0.003±0	0.010±0.001	0.003±0	0.010±0.001		
IC	4 g/L	0.040±0.006	0.018±0.004	0.051±0.005	0.048±0.004	0.064±0.001	0.051±0.001	0.125±0.011	0.078±0.002	0.186±0.002	0.096±0.002		
	8 g/L	0.072±0.011	0.038±0.003	0.103±0.005	0.074±0.005	0.121±0.005	0.089±0.002	0.183±0.001	0.177±0.007	0.193±0	0.176±0.001		
T	4 g/L	4.51±0.146	9±1.80	6.25±0.159	7.59±0.417	8.43±1.57	7.16±0.167	4.32±0.490	1.93±0.114	4.60±0.162	1.64±0.040		
	8 g/L	7.58±0.504	5.50±1.98	9.03±1.06	5.74±0.995	7.80±1.27	4.01±0.266	5.77±0.109	4.39±0.865	4.59±0.165	5.15±0.228		

Tabla 2. Evolución de los *parámetros de CIELAB* en vinos sintéticos macerados con virutas.

		TIEMPO DE CONTACTO (Días)											
		2				15				30			
		Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
a*	4 g/L	-0.441±0.026	-0.241±0.029	-0.728±0.069	-0.642±0.024	-0.795±0.007	-0.7±0.022	-0.833±0.008	-0.734±0.016	-0.897±0.001	-0.802±0.001		
	8 g/L	-0.821±0.050	-0.434±0.062	-1.36±0.115	-0.893±0.098	-1.50±0.026	-1.07±0.042	-1.54±0.003	-1.15±0.118	-1.60±0.1	-1.18±0.020		
b*	4 g/L	1.88±0.229	0.943±0.13	3.03±0.309	1.69±0.074	3.61±0.214	2.51±0.074	6.15±0.451	3.29±0.102	6.53±0.006	3.59±0.010		
	8 g/L	3.83±0.470	1.56±0.13	5.75±0.315	3.53±0.272	6.46±0.067	4.06±0.156	9.73±0.061	8.66±0.452	10±0.010	9.31±0.010		
L* _{ab}	4 g/L	99.5±0.100	99.7±0.113	99.5±0.036	99.5±0.127	99.5±0.100	99.5±0	99.0±0.063	99.3±0.021	98.5±0.1	99.1±0.058		
	8 g/L	99.3±0.108	99.6±0.019	99.2±0.074	99.5±0.060	98.9±0.092	99.5±0.068	98.1±0.073	97.7±0.496	98±0.050	97.4±0.1		
h _{ab}	4 g/L	103±1.16	106±0.201	103±0.397	104±0.224	103±0.167	103±10.428	96.6±1.28	102±0.641	93.5±0.1	99.1±0.1		
	8 g/L	102±1.08	105±1.36	103±0.456	104±1.20	103±0.274	104±0.476	99.0±0.102	97.6±1.14	95.6±0.1	94.2±0.1		
C* _{ab}	4 g/L	1.93±0.227	0.974±0.126	3.12±0.316	1.81±0.092	3.71±0.219	2.59±0.092	6.19±0.439	3.37±0.097	9.35±0.050	10.1±0.1		
	8 g/L	3.91±0.467	1.62±0.139	5.90±0.331	3.64±0.279	6.63±0.064	4.20±0.158	9.85±0.059	8.74±0.434	11.3±0.1	15±0.058		

Tabla 3. Evolución de los *derivados furánicos* (µg/L) en vinos sintéticos macerados con virutas.

COMPUESTOS	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
	2			15			30			90		
	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Cubos
Furfural	4 g/L	424±79	446±44.3	621±145	507±26.9	840±215	1239±35.5	2377±254	957±63.5	213±19.9	451±31.5	
	8 g/L	803±51.6	658±116	934±58.7	2013±164	1384±263	2320±299	2519±66.5	1756±173	389±94	943±59.5	
	4 g/L	65.0±10	n.d.	88.0±14.7	22.6±4.04	91.6±13.6	37.0±6.00	289±6.00	48.6±3.06	60.9±4.65	65.0±5.00	
	8 g/L	148±17.6	42.6±4.51	153±21.6	85.6±26.5	157±31.5	311±33	386±27.5	343±34	82.3±9.38	70.5±5.02	
5-Hidroximetilfurfural	4 g/L	69.0±9.0	30.0±6.0	90.0±9.54	44.6±12.5	95.6±10.9	41.0±4.36	292±4.58	70.6±10.5	20.7±4.50	93±1.00	
	8 g/L	304±37.8	50.3±11.5	318±28.1	81.6±3.06	331±53.7	91.6±3.79	480±4.16	142±47	62±20.6	61.1±12.7	
n.d. = no detectado												

Tabla 4. Evolución de los **fenoles volátiles** (µg/L) en vinos sintéticos macerados con virutas.

COMPUESTOS	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
	2		15		30		90		180			
	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Guayacol	4 g/L	n.d.	n.d.	6.33±0.57	n.d.	7.33±0.57	11.3±3.0	14.0±1.01	6.19±1.41	10.3±2.33		
	8 g/L	47.3±5.13	n.d.	56.0±3.61	66.6±4.62	15.3±3.0	65.6±4.93	32.6±3.06	10±1.93	22.9±0.75		
4-Etilguayacol	4 g/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10.5±0.40	6.33±1.80		
	8 g/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12.0±0.20	9.67±1.68		
4-Etilfenol	4 g/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.3±0.58	n.d.	17.0±4.0	12.9±1.91	15.1±2.05		
	8 g/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	12.6±2.52	n.d.	34.3±14.5	12.0±2.94	37.7±2.52		
Metileugenol	4 g/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	11.7±2.21	15.1±2.0		
	8 g/L	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	18.4±1.53	19.5±1.0		
Eugenol	4 g/L	n.d.	n.d.	3.03±0.06	11.5±0.06	3.27±0.03	11.7±0.06	15.8±0.17	9.37±0.03	16.8±0.17		
	8 g/L	6.87±0.11	9.17±0.11	7.86±0.05	14.0±0.06	15.5±0.0	21.6±0	28.8±0.16	20.2±0	29.0±0.06		
Siringol	4 g/L	n.d.	17.3±4.93	38.0±2.65	36.0±1.73	49.3±3.79	38±2.52	80.0±8.72	31.1±1.0	22.3±3.16		
	8 g/L	n.d.	23.3±3.21	87.3±3.51	43.6±7.51	95.0±6.08	39.3±1.53	101±7.37	62.3±17.6	95.5±15.7		

n.d. = no detectado

Tabla 5. Evolución de las lactonas del roble y la vanilina (µg/L) en vinos sintéticos macerados con virutas.

COMPUESTOS	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
	2		15		30		90		180			
	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Z-lactona del roble	4 g/L	38.6±4.16	77±2.0	74.6±11.7	78±5.03	82.6±11.7	75.3±4.51	124±13.5	83±8.08	80±18.6	86±14.7	
	8 g/L	77.1±10	147±2.0	120±31.5	145±8.5	150±18.3	156±7.0	181±2.08	161±7.51	131±13.5	163±10.9	
E-lactona del roble	4 g/L	10.1±3.61	12±2.0	15.6±2.08	22.6±11	28.2±6.0	50.7±6.03	32.6±4.51	75.3±2.0	35±0.85	74.3±1.0	
	8 g/L	18.0±5.29	22±45	26.3±5.77	46.3±31.1	54.3±1.53	80±2.08	52.3±4.16	100±2.08	53±1.53	95.7±1.00	
Vanilina	4 g/L	141±16.5	62.6±1.53	241±3.51	110±7.77	366±10.4	137±6.51	703±149	375±39	615±5.0	431±1.0	
	8 g/L	159±27.7	118±2.65	291±5.0	135±8.33	731±19.9	174±0.58	888±185	569±82.4	690±6.08	474±108	

III TABLAS DE RESULTADOS DEL VINO OLOROSO

Tabla 1. Evolución de los **parámetros generales** durante el envejecimiento acelerado con virutas

PARÁMETROS	Inicial	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)					
		15		30		90	
		Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
pH	T	3.14±0.08	3.03±0.01	3.07±0.01	2.98±0.076	2.92±0.141	
	4 g/L	-	3.06±0.00	2.91±0.014	3.00±0.017	3.07±0.028	2.85±0.042
	8 g/L	-	3.04±0.035	3.04±0.04	3.00±0.021	3.01±0.042	3.01±0.04
Acidez volátil (meq/L)	T	1.98±0.636	2.08±0.671	3.23±0.281	3.88±0.356	3.82±0.351	
	4 g/L	-	2.36±0.153	2.86±0.703	3.47±0.237	4.16±0.286	4.63±0.075
	8 g/L	-	2.72±0.462	2.98±0.670	3.12±0.295	5.46±0.388	5.61±0.900
Acidez titulable (meq/L)	T	55.5 ± 1.00	60.1±1.96	62.8±0.031	65.5±0.001	98.5±4.44	
	4 g/L	-	57.3±0.834	54.4±0.834	58.7±0.001	66.7±1.75	80.8±0.001
	8 g/L	-	53.7±1.39	56.1±1.94	60.3±0.278	69.4±0.001	86.6±0.001
Azúcares reductores (g/L)	T	8.00±0.367	8.80±2.41	9.66±0.338	9.78±0.001	9.78±0.001	
	4 g/L	-	7.78±0.175	8.44±1.05	9.75±0.845	9.98±0.35	10.0±0.199
	8 g/L	-	7.78±0.183	8.33±1.05	9.84±0.491	10.2±0.362	10.4±0.418

Tabla 2. Evolución de las **absorbancias a 420, 520 y 620**; y los **parámetros de Glories** durante el envejecimiento acelerado con virutas

PARÁMETROS	Inicial	TIEMPO DE CONTACTO (días)											
		15 días			30 días			90 días			180 días		
		Escamas	Cubos		Escamas	Cubos		Escamas	Cubos		Escamas	Cubos	
A 420	T	0.649±0.002		0.686±0.004		0.757±0.018		0.893±0.008			0.964±0.018		
	4 g/L	–		0.833±0.001	0.769±0.002	0.981±0.004	0.920±0.011	1.09±0.002	1.02±0.041		1.20±0.0	1.19±0	
	8 g/L	–		0.971±0.002	0.836±0.005	1.12±0.015	0.956±0.005	1.18±0.081	1.06±0.187		1.24±0.012	1.24±0.021	
A 520	T	0.211±0.001		0.229±0.002		0.300±0.01		0.338±0.005			0.389±0.003		
	4 g/L	–		0.223±0.0	0.230±0.001	0.322±0.005	0.320±0.010	0.348±0.003	0.350±0.042		0.374±0.001	0.384±0.001	
	8 g/L	–		0.225±0.001	0.227±0.002	0.331±0.012	0.281±0.006	0.387±0.049	0.319±0.002		0.395±0.003	0.375±0.007	
A 620	T	0.084±0.001		0.091±0.001		0.099±0.001		0.155±0.003			0.159±0.002		
	4 g/L	–		0.086±0.001	0.091±0	0.164±0.006	0.158±0.011	0.155±0.003	0.166±0.041		0.146±0.001	0.151±0	
	8 g/L	–		0.083±0.001	0.085±0.002	0.134±0.014	0.129±0.005	0.164±0.017	0.124±0.001		0.138±0.001	0.124±0.003	
IC	T	0.944±0.004		1.01±0.006		1.15±0.028		1.39±0.016			1.52±0.019		
	4 g/L	–		1.14±0.005	1.09±0.01	1.47±0.017	1.40±0	1.59±0.008	1.54±0.01		1.72±0	1.72±0	
	8 g/L	–		1.28±0	1.14±0.015	1.60±0.041	1.38±0.015	1.70±0.226	1.50±0.032		1.77±0.015	1.73±0.03	
T	T	3.08±0.005		2.99±0.005		2.53±0.027		2.64±0.017			2.42±0.030		
	4 g/L	–		3.73±0.008	3.34±0.012	3.05±0.037	2.87±0.054	3.13±0.021	2.84±0.224		3.21±0.008	3.09±0.004	
	8 g/L	–		4.29±0.011	3.68±0.01	3.38±0.104	3.4±0.05	3.29±0.47	3.22±0.01		3.14±0.005	3.31±0.005	

Tabla 3. Evolución de los **parámetros CIELAB** durante el envejecimiento acelerado con virutas

PARÁMETROS	Inicial	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)					
		15		30		90	
		Esc.	Cubos	Esc.	Cubos	Esc.	Cubos
T	2.05±0.025		2.64±0.043		3.19±0.185		5.01±0.148
a*							
4 g/L	–	1.51±0.066	2.15±0.070	2.63±0.045	3.10±0.112	4.85±0.025	4.23±0.150
8 g/L	–	1.09±0.025	1.81±0.032	2.02±0.196	2.21±0.078	4.27±0.133	3.04±0.165
b*							
T	33.5±0.057		34.6±0.091		37.8±0.230		39.9±0.156
4 g/L	–	38.1±0.057	37.1±0.101	39.5±0.208	38.3±0.347	44.7±0.152	42.6±0.781
8 g/L	–	42.6±0.099	39.6±0.116	44.3±0.436	40.8±0.173	45.7±0.351	45.1±0.251
L*							
T	86.0±0.076		84.9±0.124		83.8±0.128		78.2±0.293
4 g/L	–	85.2±0.057	84.9±0.054	78.53±0.288	78.6±0.736	77.8±0.173	78.4±1.21
8 g/L	–	85.3±0.094	85.2±0.153	80.4±1	81.3±0.404	79.1±1.02	80±0.098
h_{ab}							
T	86.5±0.040		85.6±0.061		85.1±0.229		82.8±0.181
4 g/L	–	87.8±0.1	86.7±0.054	86.2±0.058	85.3±0.150	84.1±0	84.2±0.054
8 g/L	–	88.5±0.054	87.4±0.054	87.4±0.214	86.9±0.099	86.1±0.062	85.4±0.064
C*							
T	33.5±0.043		34.7±0.094		38.1±0.252		40.2±0.174
4 g/L	33.5±0.057	39.0±0	37.2±0.101	39.6±0.208	38.4±0.379	45.0±0.153	42.3±1.55
8 g/L		42.6±0.116	39.6±0.056	44.3±0.436	40.9±0.152	46.0±0.918	44.2±0.152
						51.0±0.378	52.4±0.680

Tabla 4. Umbral de percepción (mg/L), descriptor odorante y series a las que pertenecen los compuestos identificados en vinos olorosos macerados con virutas.

COMPUESTO	UMBRAL	DESCRIPTOR ODORANTE	SERIES
Metanol	668	Compuesto químico, medicinal	2, 3
2-butanol	1000	Vinoso	2
1-propanol	830	Alcohol, fruta madura	1, 2
Isobutanol	40	Alcohol, vinoso, esmalta de uñas	2
1-butanol	820	Medicinal	3
Alcoholes isoamílicos	65	Amargo, aceites de fusel, whisky, alcohol, esmalte de uña	2
2-metil-1-pentanol	50	Pegamento	2
4-metil-1-pentanol	50	Almendra, tostado	1, 5
3-metil-1-pentanol	50	Punzante, vinoso, cacao, herbáceo	2, 5, 7
2,3-butanodiol	668	Dulce, cremoso, mantequilla	8
1-hexanol	8	Dulce, hierba cortada, leñoso, resinoso, nata fresca	7, 8
3-etoxi-1-propanol	50	Pera sobremadura	1
1-octanol	10	Jazmín, rosa, céreo, jabonoso, barniz	2, 4, 8
Metionol	0,5	Patata cocida, heno cortado	7
1-decanol	5	Dulzón, violeta, fresa, pera, céreo	1, 2, 4, 8

(1)Frutal; (2)Química; (3)Balsámica; (4)Floral; (5)Empíreumática; (6)Especiada; (7)Vegetal; (8)Grasa.

Tabla 4. Continuación

COMPUESTO	UMBRAL	DESCRIPTOR ODORANTE	SERIES
2-feniletanol	10	Rosa, miel	4
Acetato de etilo	7,5	Piña, barniz, balsámico	1, 2, 3
Propanoato de etilo	5	Plátano, manzana	1
Isobutanoato de etilo	0,015	Fresa y melón sobremaduro	1
Butanoato de metilo	1	Queso, vómito, pegamento, sirope de fresa	1, 2, 8
Acetato de isobutilo	6,14	Dulce, manzana, plátano	1
Butanoato de etilo	0,02	Dulce, plátano, piña, fresa, manzana	1
Acetato butilo	4,6	Plátano, melón y pera maduros, acetona y pegamento	1, 2
Acetato de isoamilo	0,03	Dulce, plátano	1
Acetato de hexilo	1	Manzana, cereza, pera, plátano maduro, barniz	1, 2
Piruvato de etilo	100	vegetales, caramelo	5, 7
Heptanoato de etilo	10	Dulce, fresa y plátano sobremaduros	1
Lactato de etilo	100	Mantequilla, frambuesa, fresa	1, 8
Octanoato de etilo	0,002	Dulce, plátano, piña, pera, fruta madura, jabón	1, 8
3-hidroxibutanoato de etilo	67	Fresco, uva, malvavisco	1, 4
Lactato de butilo	10	Dulce, cremoso, leche, pera, margarita	1, 4, 8
Hexanoato de hexilo	50	Vegetal	7

(1)Frutal; (2)Química; (3)Balsámica; (4)Floral; (5)Empíreumática; (6)Especiada; (7)Vegetal; (8)Grasa.

Tabla 4. Continuación

COMPUESTO	UMBRAL	DESCRIPTOR ODORANTE	SERIES
Succinato de dietilo	100	Dulzón. Lavanda, melón pasado	1, 4
Malato de dietilo	760	Dulzón, melocotón y ciruela sobremaduros	1
Succinato de monoetilo	1000	Caramelo quemado, café	5
Octanoato de 2-feniletanol	10	Rosa, plastilina, sintético	2, 4, 8
Acetaldehído	10	Punzante, manzana sobremadura	1
1,1-dietoxietano	1	Regaliz, fruta verde	1, 3
2,3-butanodiona	0,1	Yogurt, mantequilla	8
Acetoina	30	Cremoso, mantequilla	8
Furfural	15	Dulce, 4, madera quemada, almendra tostada, pan tostado, incienso	4, 5
Z-nerolidol	64	Manzana, céreo, rosa, herbáceo, madera	1, 8, 4, 7
γ -butirolactona	100	Caramelo, coco	1, 5
γ -hexalactona	359	Coco, licor de almendra	1
E-lactona del roble	0,122	Coco, madera quemada, vainilla	1, 5, 6
Z-lactona del roble	0,035	Coco, madera quemada, vainilla	1, 5, 6
Pantolactona	500	Licoroso, ahumado, pan tostado	3, 5
Metileugenol	10	Clavo	6

(1)Frutal; (2)Química; (3)Balsámica; (4)Floral; (5)Empíreumática; (6)Especiada; (7)Vegetal; (8)Grasa.

Tabla 4. Continuación

COMPUESTO	UMBRAL	DESCRIPTOR ODORANTE	SERIES
4-etilguayacol	0,046	Ahumado, pan tostado, clavo	5, 6
Eugenol	0,005	Clavo	6
4-etilfenol	140	Desagradable, piel de cabra, desinfectante	2
Syringol	1700	Ahumado	5
Guayacol	75	Ahumado	5
Ac. isobutanoico	20	Penetrante, mantequilla rancia	8
Acido butanoico	10	Queso, rancio	8
Ac hexanoico	3	Penetrante, grasa rancia, goma de borrar	2, 8
Acido láurico	10	Céreo, jabonoso, plástico	2, 8

(1)Frutal; (2)Química; (3)Balsámica; (4)Floral; (5)Empíreumática; (6)Especiada; (7)Vegetal; (8)Grasa.

Tabla 5. Evolución de los VAOs de los **alcoholes superiores** durante las maceraciones de vino oloroso con virutas de roble.

COMPUESTOS		TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
		0			15			30			90		
		Esc	Cubos		Escamas	Cubos		Escamas	Cubos		Escamas	Cubos	
Metanol	T				0.113±0.003			0.115±0.002			0.190±0.001		0.225±0.003
	4	0.110±0.007	0.094±0.004	0.062±0.001	0.156±0.001	0.170±0.026	0.195±0.036	0.2±0.003	0.232±0.001	0.272±0.001			
	8	0.094±0	0.092±0.002	0.154±0.002	0.111±0.001	0.209±0.001	0.181±0.002	0.287±0.002	0.225±0.002				
2-butanol	T				0.001±0			0.001±0			0.001±0		0.006±0
	4	n.d	0.001±0	0.001±0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0
	8		n.d	n.d	0.002±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0
1-propanol	T				0.035±0.005			0.038±0.001			0.043±0		0.057±0.003
	4	0.033±0.004	0.036±0.001	0.039±0.001	0.034±0.001	0.036±0	0.044±0.001	0.044±0.001	0.069±0.001	0.071±0.001			
	8	0.029±0	0.058±0	0.031±0.001	0.038±0.001	0.038±0.001	0.033±0.001	0.038±0.001	0.056±0.004	0.061±0.001			
Isobutanol	T				0.792±0.014			0.662±0.076			0.671±0.019		0.709±0.028
	4	0.753±0.035	0.884±0.014	0.657±0.012	0.629±0.02	0.616±0.001	0.642±0.014	0.595±0.009	0.648±0.023	0.617±0.014			
	8	1.21±0.068	0.701±0.025	0.758±0.083	0.639±0.025	0.688±0.013	0.594±0.022	0.671±0.018	0.606±0.012				
1-butanol	T				0.001±0			0.001±0			0.002±0		0.003±0
	4	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.002±0	0.001±0	0.002±0	0.001±0	0.002±0	0.001±0	0.001±0
	8	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.002±0	0.003±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0
Alcoholes isoamílicos	T				2.23±0.271			1.95±0.048			1.45±0.032		0.519±0.009
	4	4.71±1.17	2.22±0.096	2.31±0.159	2.04±0.036	2.3±0.293	1.32±0.009	1.04±0.109	0.879±0.052	0.848±0.077			
	8	2.77±0.075	2.35±0.01	1.81±0.038	1.92±0.077	1.32±0.12	1.08±0.083	1.33±0.107	0.612±0.035				

2-metil-1-pentanol	T	0.005±0.001					0.005±0.001		0.002±0		0.002±0	
	4	0.007±0.001	0.006±0	0.006±0	0.006±0	0.005±0	0.005±0	0.003±0	0.005±0	0.003±0	0.001±0	0.001±0
	8		0.005±0	0.006±0	0.006±0	0.004±0	0.004±0	0.004±0	0.002±0	0.004±0	0.001±0	0.001±0
4-metil-1-pentanol	T	n.d					n.d		0.002±0		n.d	
	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	n.d	n.d
	8		n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	n.d	n.d
3-metil-1-pentanol	T	0.001±0					0.001±0		0.001±0		n.d	
	4	0.016±0.002	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
	8		0.004±0.001	0.001±0	0.001±0	0.003±0	0.003±0	n.d	0.001±0	n.d	n.d	n.d
2,3-butanodiol	T	1.98±0.84					1.94±0.034		2.03±0.0		3.68±0.148	
	4	2.54±0.0	3.01±0.157	2.72±0.355	3.90±0.169	3.76±0.402	5.18±0.17	4.8±0.749	5.18±0.17	4.8±0.749	6.14±0.131	5.62±0.905
	8		3.01±0	3.05±0.123	4.54±0.045	4.01±0.1	7.72±0.28	5.27±0.167	7.72±0.28	5.27±0.167	9.53±0.56	6.05±0.227
1-hexanol	T	0.026±0.004					0.026±0.006		0.032±0.006		0.017±0	
	4	0.015±0.002	0.026±0.002	0.016±0.001	0.029±0.001	0.018±0	0.018±0	0.018±0.002	0.018±0.002	0.018±0.002	0.072±0.015	0.081±0.006
	8		0.029±0.001	0.019±0.001	0.019±0.003	0.022±0.002	0.115±0.014	0.063±0.007	0.115±0.014	0.063±0.007	0.103±0.002	0.063±0.001
3-etoxi-1-propanol	T	n.d					n.d		n.d		n.d	
	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0
	8		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0
1-octanol	T	0.002±0					0.002±0		0.002±0		0.001±0	
	4	0.002±0	0.001±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	n.d	0.001±0
	8		0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	0.002±0	n.d	0.001±0	n.d	n.d	n.d
n.d.=no detectado												

Tabla 5. Continuación

COMPUESTOS	0	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)						90			180		
		15		30		90		180		Escamas		Cubos	
		Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Cubos
Metionol	T		0.341±0.003		0.23±0.01		0.581±0.019		0.341±0.009				
	4	0.335±0.07	0.39±0.054	0.462±0.035	0.58±0.063	0.652±0.049	0.659±0.052	0.515±0.06	0.167±0.035	0.204±0.017			
	8		0.473±0.027	0.742±0.023	0.525±0.069	0.561±0.061	0.329±0.01	0.252±0.013	0.334±0.017	0.25±0.002			
1-decanol	T		0.091±0.001		0.022±0.003		0.012±0.002		0.003±0.001				
	4	0.16±0.005	0.01±0.001	0.024±0.002	0.027±0.006	0.03±0.006	0.11±0.001	0.009±0.001	0.006±0	0.005±0			
	8		0.165±0.044	0.043±0.001	0.028±0.004	0.022±0	0.016±0	0.004±0.001	0.004±0.002	0.003±0			
2-feniletanol	T		5.56±0.106		5.62±0.392		6.32±0.302		6.59±0.092				
	4	4.94±0.998	6.36±0.485	6.61±0.595	5.99±0.311	6.60±0.186	7.09±0.173	6.82±0.028	8.11±0.123	6.41±0.118			
	8		6.64±0.232	6.04±0.146	5.14±0.342	5.14±0.277	5.55±0.354	5.02±0.172	6.39±0.308	5.50±0.201			

Tabla 6. Evolución de los VAOs de los **esteres** durante las maceraciones de vino oloroso con virutas de roble.

COMPUESTOS	TIEMPO DE CONTACTO (días)											
	0			15			30			90		
	Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Acetato de etilo												
T												
4	5.67±0.336	5.69±0.013	5.81±0.013	6.37±0.054	6.33±0.01	6.47±0.067	7.64±0.077	7.52±0.401	12.4±0.05	12.3±0.102		
8	5.90±0.008	6.12±0.041	6.41±0.027	6.33±0.265	7.09±0.367	8.33±0.067	12.8±0.539	12.8±0.043				
Propanoato de etilo												
T												
4	0.309±0.056	0.285±0.022	0.252±0.012	0.298±0.029	0.138±0.002	0.298±0.047	0.021±0.001	0.584±0.016	0.023±0			
8	0.3±0.02	0.462±0.054	0.094±0.019	0.43±0.004	0.095±0.001	0.515±0.094	0.493±0.031	0.532±0.076				
Isobutanoato de etilo												
T												
4	19.6±3.57	18.5±0	20.5±2.2	17.6±2.20	19.6±0.501	15.6±0.5	14.3±2.30	15±0.5	13.9±1.23			
8	20.0±2.5	21±1.3	19.9±3.98	18.3±3.22	16.4±3.02	14.9±1.03	15.1±2.14					
Butanoato de metilo												
T												
4	0.124±0.028	0.667±0.015	0.373±0.011	1.23±0.360	0.633±0.018	0.260±0.007	0.433±0.015	0.280±0.021	0.475±0.026			
8	0.300±0.004	2.15±0.015	3.97±0.197	4.18±0.796	1.16±0.011	3.04±0.067	1.13±0.010	3.01±0.064				
Acetato de isobutilo												
T												
4	n.d	0.176±0.007	0.136±0.016	0.033±0.005	0.022±0.003	0.02±0.002	0.017±0.003	0.021±0.002	0.021±0			
8	0.233±0.053	0.203±0	0.375±0.016	0.358±0.047	0.105±0.009	0.09±0.002	0.077±0.004	0.08±0.002				

Tabla 6. Continuación

COMPUESTOS		TIEMPO DE CONTACTO (días)												180	
		0			15			30			90				
		Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	
Butanoato de etilo	T			17.6±0.504		17.3±1.37			15.7±0.484				12.2±0.611		
	4	12.1±0.480	15.3±0.535	13.5±0.675	22.9±1.38	12.0±0.257	27.4±2.3	8.96±0.905	20.0±0.201	10.8±0.333					
	8		48±1.10	15.2±0.333	37.9±0.422	31.3±1.35	30.0±0.158	28.0±1.26	29.0±0.799	24.5±0.530					
Acetato de butilo	T		0.013±0.001		0.014±0				0.015±0				0.015±0.001		
	4	0.018±0.004	0.009±0	0.015±0.002	0.292±0.005	0.02±0.001	0.177±0	0.012±0.001	0.071±0.017	0.012±0.001					
	8		0.017±0.004	0.043±0.003	0.03±0	0.057±0.001	0.033±0.001	0.023±0.001	0.031±0.003	0.01±0.001					
Acetato de isoamilo	T		6.0±0.415		3.02±0.514				2.11±0.08				1.09±0.006		
	4	6.95±0.553	4.4±0.243	3.51±0	4.27±0.033	2.50±0	4.21±0.69	1.01±0	4.25±0.541	0.51±0.006					
	8		7.15±0.05	5.31±0	3.83±0.167	4.53±0.219	2.36±0.03	2.13±0.179	3.68±0.334	2.31±0.207					
Acetato de hexilo	T		0.074±0.003		0.074±0.001				0.141±0.004				0.045±0		
	4	0.054±0.008	0.073±0.003	0.146±0.023	0.088±0.002	0.12±0.035	0.031±0.001	0.056±0.03	0.031±0.007	0.028±0.003					
	8		0.063±0.01	0.181±0.008	0.412±0.084	0.26±0.011	0.394±0.015	0.057±0.007	0.031±0.005	0.087±0.003					
Piruvato de etilo	T		0.001±0		0.001±0				0.001±0				n.d		
	4	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.002±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0	n.d	0.001±0			0.001±0		
	8		0.001±0	0.001±0	0.003±0.001	0.005±0.001	0.001±0	n.d	n.d	n.d			n.d		
Heptanoato de etilo	T		0.011±0.001		0.01±0.001				0.008±0				0.001±0		
	4	0.011±0.001	0.011±0.001	0.009±0	0.009±0.001	0.008±0.001	0.006±0	0.006±0.001	0.001±0	0.001±0			0.001±0		
	8		0.012±0.003	0.01±0	0.009±0.002	0.008±0.001	0.003±0.001	0.001±0	0.001±0	0.001±0			0.001±0	0.002±0	

		T		1.67±0.035		1.61±0.017		1.7±0.006		1.05±0.007	
Lactato de etilo	4	1.6±0.006	1.64±0.113	1.73±0.27	1.63±0.081	1.91±0.162	1.54±0.024	1.36±0.168	1.18±0.138	0.894±0.03	
	8		1.60±0.102	1.73±0.014	1.38±0.081	1.41±0.033	1.55±0.044	1.26±0.011	1.31±0.12	1.41±0.004	
		T		n.d		13.9±0.416		8.5±0.5		3.47±0.882	
Octanoato de etilo	4	n.d	n.d	8.58±0.518	n.d	15±0.484	11.5±0.641	17.1±3.65	4.28±1.22	8.99±1.59	
	8		n.d	4.09±0.563	21.2±5.42	16.2±4.69	11.7±1.41	15.2±4.01	3.95±0.573	8.06±1	
		T		0.008±0		0.008±0.001		0.005±0		0.008±0	
3-hidroxi-butanato de etilo	4	0.008±0.001	0.009±0.001	0.007±0	0.01±0.001	0.007±0.001	0.01±0	0.006±0	0.01±0.001	0.025±0	
	8		0.01±0.001	0.008±0.00	0.009±0.001	0.007±0.001	0.011±0.001	0.01±0	0.013±0.001	0.012±0	
		T		0.011±0.002		0.015±0.002		0.015±0		0.258±0.032	
Lactato de butilo	4	0.011±0.003	0.011±0.001	0.012±0.002	0.016±0.002	0.013±0.002	0.02±0	0.014±0.001	0.07±0.001	0.064±0	
	8		0.008±0.001	0.012±0.001	0.015±0	0.015±0.002	0.132±0.015	0.192±0.008	0.201±0.015	0.296±0.04	
		T		0.013±0.001		0.005±0		0.006±0		n.d	
Hexanoato de hexilo	4	0.13±0.001	0.016±0.001	0.014±0.002	0.011±0.001	0.008±0.002	0.014±0.001	0.001±0	0.001±0	n.d	
	8		0.013±0.001	0.016±0	0.013±0	0.015±0.001	0.001±0	0.001±0	0.001±0	n.d	
		T		0.351±0.019		0.495±0.005		0.716±0.012		0.104±0.003	
Succinato de dietilo	4	0.323±0.071	0.103±0.007	0.1±0.007	0.099±0.006	0.105±0.01	0.125±0.005	0.144±0.012	0.114±0.009	0.116±0.006	
	8		0.114±0.01	0.098±0.006	0.086±0.004	0.1±0.009	0.108±0.026	0.107±0.004	0.118±0.08	0.107±0.001	
		T		0.004±0		0.007±0.001		0.007±0		0.007±0	
Malato de dietilo	4	0.03±0.001	0.010±0	0.004±0	0.010±0	0.006±0.001	0.01±0	0.006±0	0.01±0	0.007±0	
	8		0.004±0	0.003±0	0.004±0	0.004±0	0.009±0.001	0.007±0	0.009±0	0.011±0	
n.d=no detectado											

Tabla 6. Continuación

COMPUESTOS	0	TIEMPO DE CONTACTO (días)											
		15		30		90		180					
	Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Succinato de monoetilo	T		0.082±0.010		0.060±0.005		0.107±0.08		0.037±0.007				
	4	0.068±0.007	0.074±0.004	0.064±0.011	0.086±0.007	0.078±0.005	0.1±0.002	0.071±0.011	0.039±0.006	0.032±0.003			
	8		0.109±0.014	0.072±0.002	0.061±0.007	0.058±0.003	0.051±0.013	0.062±0.005	0.082±0.011	0.046±0			
Octanoato de 2-feniletanol	T		0.031±0.001		0.008±0		0.002±0		0.002±0				
	4	0.074±0.005	0.044±0.004	0.011±0	0.024±0.001	0.003±0.001	0.003±0	0.002±0	0.002±0	0.003±0			
	8		0.033±0.006	0.006±0.001	0.002±0.001	0.006±0.002	0.004±0	0.003±0	0.004±0	0.001±0			

Tabla 7. Evolución de los VAOs de los **compuestos carbonílicos y derivados** durante las maceraciones de vino oloroso con virutas de roble.

COMPUESTOS	0	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)						90	180
		15		30		90			
	Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Acetaldehído	T		45.6±2.59		50.7±0.751		54.3±1.22		53.7±3.56
	4	47.4±2.40	33.2±2.52	34.9±1.81	52.4±1.09	51.2±1.25	54.8±1.41	56.5±1.67	53.7±6.2
	8		48.2±4.37	37.2±0.681	50.7±0.095	50±1	63.1±0.071	55.3±1.03	67.2±1.75
	T		2.01±0.217		3.29±0.155		2.4±0.202		2.3±0.237
1,1-dietoxietano	4	1.06±0.197	2.67±0.416	1.90±0.057	5.68±0.669	3.66±0.294	5.70±0.094	4.71±0.11	5.66±0.221
	8		2.06±0.046	3.03±0.452	4.46±0.3	5.82±0.762	2.87±0.025	5.42±0.238	2.94±0
	T		55.7±1.93		77.9±1.46		45.0±1.97		33±5.95
	4	15.0±1.04	39±1.04	31.3±0.2	64.4±3.85	77.4±2.21	61.3±0.57	69±0.569	49.4±4.85
2,3-butanodiona	8		55±1.5	34.1±1.05	89.9±2.07	79.5±0.522	78.8±1.05	68±1.563	50±1.73
	T		0.241±0.011		0.251±0.005		0.261±0.001		0.241±0.003
	4	0.008±0	0.201±0.011	0.225±0.008	0.206±0.003	0.252±0.01	0.706±0.033	0.603±0.01	1.02±0.022
	8		0.23±0.011	0.296±0.009	0.252±0.003	0.301±0.005	0.906±0.018	0.973±0.02	1.13±0.066
Acetoína	T		0.068±0.014		0.061±0.015		0.014±0.001		0.014±0.003
	4	0.073±0.004	0.119±0.013	0.292±0.026	0.149±0.005	0.187±0.023	0.097±0.002	0.143±0.037	0.095±0.014
	8		0.179±0.055	0.548±0.063	0.238±0.008	0.369±0.016	0.117±0.007	0.162±0.016	0.079±0.003
	T		n.d		n.d		n.d		0.022±0.002
Benzaldehído	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.021±0.007
	8		n.d	n.d	n.d	n.d	0.016±0.005	0.017±0.003	0.023±0.005
									0.016±0

Tabla 7. Continuación

COMPUESTOS		TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
		0		15		30		90		180			
		Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	
5-metilfurfural	T		0.216±0.012		0.1±0.017				0.099±0.002			0.028±0.003	
	4	0.232±0.006	0.197±0.01	0.144±0.011	0.148±0.003	0.138±0.014	0.172±0.013	0.106±0.007	0.038±0.006	0.026±0.001			
	8		0.236±0.004	0.154±0.01	0.058±0.008	0.1±0.01	0.037±0.003	0.061±0.002	0.038±0.002	0.059±0.003			
5-hidroximetil-furfural	T			n.d		n.d		n.d			0.183±0.035		
	4	n.d	0.263±0.00	0.103±0.018	0.148±0.017	0.113±0.002	0.144±0.040	0.138±0.038	0.144±0.011	0.138±0.008			
	8		0.521±0.084	0.108±0.003	0.380±0.045	0.128±0.001	0.368±0.083	0.207±0.033	0.405±0.026	0.425±0.023			
Vanillina	T			n.d		n.d		n.d		n.d			
	4	n.d	1.67±0.114	2.14±0.292	1.98±0.245	3.14±0.245	1.96±0.015	3.29±0.204	18.5±2.55	4.78±0.174			
	8		2.55±0.079	4.01±0.012	3.10±0.205	4.25±0.185	4.29±0.5	9.46±0.205	13.5±0.814	16.6±1.17			

n.d= no detectado

Tabla 8. Evolución de los VAOs de los **terpenos** durante las maceraciones de vino oloroso con virutas de roble.

COMPUESTOS	TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)										
	0		15			30			90		180
	Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
p-cimeno	T				n.d			n.d			0.002±0
	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.002±0	0.003±0
	8		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.003±0	0.003±0	0.002±0	0.002±0
Linalol	T				n.d			n.d			n.d
	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2.33±0.344	0.642±0.083
	8		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	2.85±0.071	1.94±0.06	4.16±0.248	1.81±0.275
β-citronelol	T		0.92±0.02		0.324±0.042			0.315±00.015		0.296±0.011	
	4	0.610±0.036	0.425±0.021	0.401±0.079	0.34±0.099	0.288±0.034	0.385±0.15	0.257±0.031	0.390±0.016	0.28±0.031	
	8		0.3±0.01	0.521±0.044	0.26±0.017	0.199±0.012	0.353±0.081	0.281±0.01	0.449±0.05	0.56±0.01	
E-nerolidol	T				n.d			n.d			0.001±0
	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0
	8		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0
Z-nerolidol	T				n.d			n.d			0.001±0
	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0
	8		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.001±0	0.001±0	0.001±0	0.001±0

n.d=no detectado

Tabla 9. Evolución de las VAOs de los **lactonas** durante las maceraciones de vino oloroso con virutas de roble.

COMPUESTOS		TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
		0			15			30			90		
		Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Cubos
γ -butirolactona	T				0.036 \pm 0.001			0.040 \pm 0.001			0.041 \pm 0.001		0.035 \pm 0.001
	4	0.021 \pm 0.005	0.044 \pm 0	0.042 \pm 0.001	0.041 \pm 0.006	0.037 \pm 0.006	0.052 \pm 0	0.025 \pm 0.005	0.029 \pm 0.004	0.023 \pm 0.002			
	8		0.047 \pm 0.004	0.048 \pm 0.001	0.033 \pm 0.003	0.042 \pm 0.003	0.02 \pm 0.001	0.035 \pm 0.001	0.033 \pm 0.004	0.034 \pm 0.001			
	T			0.002 \pm 0			0.002 \pm 0			0.001 \pm 0			
γ -hexalactona	4	0.001 \pm 0	0.002 \pm 0	0.001 \pm 0		0.002 \pm 0	0.001 \pm 0	0.001 \pm 0	0.001 \pm 0	n.d			n.d
	8		0.002 \pm 0	0.001 \pm 0		0.001 \pm 0	0.001 \pm 0	n.d		0.001 \pm 0			0.001 \pm 0
	T			0.499 \pm 0.129		0.410 \pm 0.037		0.441 \pm 0.109		0.265 \pm 0.021			
E-lactona del roble	4	0.484 \pm 0.009	0.619 \pm 0.014	0.629 \pm 0.065	0.629 \pm 0.098	0.581 \pm 0.086	0.427 \pm 0.016	0.576 \pm 0.069		n.d			0.178 \pm 0.069
	8		0.962 \pm 0.118	0.644 \pm 0.067	0.506 \pm 0.075	0.560 \pm 0.029	0.439 \pm 0.017	0.567 \pm 0.012	0.426 \pm 0.043	0.496 \pm 0.027			
	T			n.d		n.d		n.d		n.d			
Z-lactona del roble	4	0.034 \pm 0.008	4.33 \pm 0.432	2.75 \pm 0.180	5.39 \pm 0.056	8.28 \pm 0.745	7.14 \pm 0.212	7.22 \pm 0.540	5.1 \pm 1.12	6.81 \pm 0.454			
	8		4.44 \pm 0.652	4.54 \pm 0.577	9.2 \pm 0.329	7.93 \pm 0.071	7.15 \pm 0.071	10 \pm 0.076	6.05 \pm 0.801	9.45 \pm 0.313			
	T												

Tabla 10. Evolución de los VAOs de los **fenoles volátiles** durante las maceraciones de vino oloroso con virutas de roble.

COMPUESTOS		TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)												
		0			15			30			90			180
		Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Metileugenol	T			n.d			n.d			n.d			n.d	
	4	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.002±0.001	0.003±0.001
	8		n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0.004±0	0.006±0	0.005±0.001	0.007±0	0.005±0.001	0.007±0
	T		1.43±0.058				1.68±0.059			1.65±0.071			1.41±0.106	
4-etilguayacol	4	1.15±0.166	1.62±0.223	1.69±0.27	2.06±0.335	1.93±0.236	1.78±0.083	1.84±0.033	1.44±0.033	1.69±0.364				
	8		1.94±0.328	1.64±0.153	2.76±0.058	1.88±0.075	2.71±0.038	2.24±0.133	2.82±0.279	2.11±0.056				
	T		n.d			n.d			n.d				n.d	
	4	n.d	10.9±1.01	7.6±0.96	18.3±0.99	12±1.03	30.8±0.772	17±0.92	30.7±1.53	32.2±0.721				
Eugenol	8		15±2.01	18±1.23	18.9±1.81	18.9±0.2	37.4±0.849	38.9±0.902	38.3±0.306	49.2±1.05				
	T		0.002±0		0.003±0	0.003±0	0.003±0	0.003±0	0.007±0	0.007±0	0.014±0.001	0.01±0	0.01±0	
	4	0.002±0	0.003±0	0.003±0	0.003±0	0.003±0	0.005±0	0.004±0	0.007±0	0.007±0				
	8		0.004±0	0.003±0	0.003±0	0.002±0	0.009±0.001	0.01±0	0.014±0.001	0.01±0				
4-etil-fenol	T		0.065±0.001		0.065±0.001	0.066±0.003			0.070±0.002					
	4	0.065±0.001	0.068±0.001	0.065±0.001	0.079±0.002	0.073±0.002	0.082±0.003	0.073±0.002	0.170±0.034	0.157±0.024				
	8		0.099±0.001	0.113±0.004	0.115±0.002	0.137±0.003	0.120±0.029	0.143±0.0	0.359±0.006	0.343±0.012				
	T		0.2±0.01		0.253±0.003	0.445±0.009			0.427±0.013					
Guayacol	4	0.129±0.02	0.201±0.013	0.331±0.052	0.216±0.048	0.388±0.039	0.474±0.007	0.459±0.084	0.644±0.102	0.578±0.026				
	8		0.258±0.040	0.485±0.005	0.455±0.065	0.717±0.047	1.18±0.028	0.853±0.013	1.33±0.133	0.92±0.014				
	T													
	4													

Tabla 11. Evolución de los VAOs de los **ácidos grasos** durante las maceraciones de vino oloroso con virutas de roble.

COMPUESTOS		TIEMPO DE CONTACTO (DÍAS)											
		0			15			30			90		
		Esc	Cubos		Escamas	Cubos		Escamas	Cubos		Escamas	Cubos	
Ácido isobutanóico	T				n.d			0.011±0.0			0.008±0		0.011±0.001
	4	n.d		0.006±0.001		0.005±0		0.005±0.001	0.005±0		0.005±0	0.005±0	0.006±0
	8			0.006±0.0		0.005±0		0.005±0	0.005±0		0.011±0.001	0.017±0.001	0.021±0.001
Ácido butanoico	T				n.d			0.021±0.001			0.017±0.		0.022±0.001
	4	n.d		0.003±0		n.d		0.008±0.001	0.006±0.001		0.011±0.001	0.008±0.001	0.035±0.002
	8			0.024±0.001		0.003±0		0.059±0.000	0.012±0		0.060±0.001	0.062±0.002	0.141±0.003
Ácido hexanoico	T				0.544±0.01			0.618±0.02			0.787±0.005		0.776±0.02
	4	0.527±0.091		0.716±0.009		0.666±0.011		0.624±0.015	0.628±0.096		0.682±0.024	0.458±0.044	0.822±0.033
	8			0.81±0.126		0.702±0.043		0.45±0.064	0.417±0.017		0.57±0.042	0.596±0.009	0.72±0.02
Ácido láurico	T				0.008±0			0.005±0			0.004±0		0.003±0
	4	0.011±0		0.008±0.001		0.005±0		0.006±0	0.004±0		0.006±0	0.003±0.001	n.d.
	8			0.008±0		0.01±0.003		0.008±0.001	0.007±0		0.007±0	0.005±0.001	0.007±0.001

Tabla 12. Evolución de los VAOs de las series.

SERIES	TIEMPO DE CONTACTO (días)									
	0		15		30		90		180	
	Esc/Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Frutal										
T										
4	99.6±3.99	87.9±3.11	95.1±1.23	119±1.36	122±1.98	122±1.98	135±3.28	120±4.54	125±6.73	132±2.16
8		136±5.22	102±0.476	161±8.06	148±3.85	148±3.85	136±10.8	149±3.25	150±1.86	141±2.10
Grasa										
T										
4	20.6±1.17	48.8±0.891	46±0.374	72.6±4.22	100±1.67	100±1.67	81.6±1.27	94.2±3.71	63.7±5.44	86.1±1.96
8		61.6±1.52	46.6±1.51	122±7.04	106±5.24	106±5.24	87.41±1.75	95.1±5.7	64.0±2.26	89.7±2.29
Especiada										
T										
4	1.91±0.16	8.44±0.317	7.36±0.457	11.4±0.920	14.1±0.92	14.1±0.92	52.8±0.739	44±0.816	56±4.97	45.7±0.686
8		12.6±0.734	11±0.740	30.0±2.21	28.9±0.241	28.9±0.241	58.8±1.01	61.3±1.21	68.5±0.549	78±1.26
Balsámica										
T										
4	6.74±0.408	8.45±0.433	7.78±0.071	12.2±0.726	10.2±0.361	10.2±0.361	12.4±0.198	12.4±0.512	18.3±0.273	17.5±0.209
8		8.09±0.104	9.25±0.495	11±0.328	12.3±1.03	12.3±1.03	10.2±0.484	13.9±0.306	16.1±0.568	18±0.198

Tabla 12. Continuación

SERIES	TIEMPO DE CONTACTO (días)											
	0			15			30			90		
	Esc/Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos	Escamas	Cubos
Química	T			10±0.375		10.8±0.291		11.2±0.08		16.2±0.033		
	4	12.1±1.5	10.5±0.091	10.1±0.171	11.5±0.441	10.9±0.325	9.69±0.089	10.4±0.294	15.4±0.044	15.4±0.158		
	8		11.22±0.267	12.4±0.088	14.05±0.256	14±0.804	11.3±0.607	14.0±0.168	17.1±0.617	18.2±0.083		
Empireumática	T			2.38±0.205		2.55±0.104		2.21±0.951		3.28±0.183		
	4	2.01±0.137	7.08±0.277	5.8±0.226	8.65±0.416	11.5±3.86	10.1±0.291	10.4±0.615	7.78±1.20	9.56±0.078		
	8		10.5±0.9	8.09±0.789	13.4±0.377	11.7±0.058	11.8±0.405	14.1±0.238	11.2±0.603	13.6±0.251		
Floral	T			7.16±0.115		6.66±0.433		7.55±0.313		7.7±0.116		
	4	6.31±1.01	7.18±0.514	7.52±0.683	6.78±0.225	7.34±0.218	7.84±0.157	7.51±0.091	11.5±0.34	7.7±0.086		
	8		7.57±0.278	7.41±0.144	5.86±0.338	5.96±0.285	9.86±0.58	8.60±0.163	12.4±0.446	9.50±0.194		
Vegetal	T			0.381±0.005		0.263±0.003		0.621±0.013		0.361±0.01		
	4	0.38±0.067	0.434±0.053	0.494±0.037	0.623±0.061	0.680±0.048	0.695±0.056	0.534±0.061	0.242±0.044	0.289±0.016		
	8		0.521±0.028	0.778±0.024	0.563±0.068	0.606±0.06	0.449±0.004	0.318±0.019	0.441±0.019	0.316±0.001		

